

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

В. А. Гольдаде

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию
в качестве пособия для студентов
учреждения высшего образования,
обучающихся по специальности
1-31 04 03 «Физическая электроника»

В двух частях

Часть 2

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2014

УДК 621.382
ББК 31.2я73
Г63

Рецензенты:

д-р технических наук, профессор В. А. Рудницкий;
д-р технических наук, профессор О. В. Холодилов

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Гольдаде, В. А.

Г63 Материалы электронной техники : пособие : в 2 ч. Ч. 2 /
В. А. Гольдаде ; М-во образования РБ, Гом. гос. ун-т
им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им Ф. Скорины, 2014. – 152 с.
ISBN 978-985-439-933-1 (Ч. 2)
ISBN 978-985-439-934-8

Настоящее пособие разработано в соответствии с Типовой учебной программой «Материалы электронной техники» и с требованиями образовательного стандарта высшего образования по специальности 1-31 04 03 «Физическая электроника». В пособии изложены основные данные о строении материалов и физике явлений, происходящих в проводниках, полупроводниках, диэлектриках и магнитных материалах. Приведены сведения о свойствах материалов указанных классов, методах изготовления изделий из них и их применении. В основу пособия положен курс лекций, читаемый автором на физическом факультете ГГУ им. Франциска Скорины.

Во второй части пособия рассмотрены основные свойства двух классов материалов: полупроводников и магнитных материалов.

Адресовано студентам учреждений высшего образования, обучающихся по специальности 1-31 04 03 «Физическая электроника».

УДК 621.382
ББК 31.2я73

ISBN 978-985-439-933-1 (Ч. 2)
ISBN 978-985-439-934-8

© Гольдаде В. А., 2014

© УО «Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины», 2014

РАЗДЕЛ 3. ПОЛУПРОВОДНИКИ

ГЛАВА 9

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

К полупроводникам относят класс веществ, характеризующихся значениями удельной электропроводности γ , промежуточными между удельной электропроводностью металлов и хороших диэлектриков. В отличие от металлов, электропроводность полупроводников увеличивается с ростом температуры:

$$\gamma = \gamma_0 \exp [-E_A/(kT)], \quad (9.1)$$

где E_A – энергия активации проводимости;

γ_0 – коэффициент (изменяется с температурой значительно медленнее, чем экспоненциальный множитель).

Формула (9.1) означает, что в полупроводниках энергия связи электронов с атомами имеет порядок E_A . При повышении температуры тепловое движение разрывает связи электронов, и часть последних в количестве, пропорциональном экспоненте $\exp[-E_A/(kT)]$, становится свободными носителями заряда.

Связь электронов с атомами может быть разрушена также внешними воздействиями: светом, потоком быстрых частиц, сильным электрическим полем и т. д. Поэтому электропроводность полупроводниковых кристаллов чувствительна к внешним воздействиям, а также к содержанию дефектов и примесей в решетке. Во многих случаях энергия E_A электронов, локализованных вблизи примесей и дефектов, существенно меньше, чем в идеальном полупроводниковом кристалле. Возможность управлять в широких пределах электропроводностью полупроводников изменением температуры, напряженности внешних полей и введением примесей является основой их многочисленных и разнообразных применений.

9.1 Зонная структура

Движение носителей заряда в полупроводниках описывает зонная теория твердого тела. В полупроводниках верхняя из заполненных разрешенных зон (валентная) отделена от самой низкой из незаполненных

зон (зоны проводимости) энергетической щелью E_g (запрещенная зона). Тепловое движение «забрасывает» часть электронов из валентной зоны в зону проводимости, что обуславливает появление в валентной зоне дырок (рисунок 9.1).

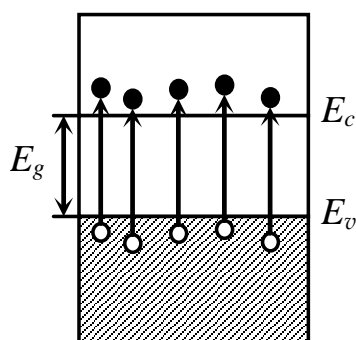


Рисунок 9.1 – Зонная структура полупроводника:
 E_c – дно зоны проводимости; E_v – потолок валентной зоны;
 E_g – ширина запрещенной зоны; белые кружки – дырки;
 черные кружки – электроны проводимости

Электроны и дырки обычно сосредоточены вблизи дна зоны проводимости или потолка валентной зоны на энергетических расстояниях от них $\sim kT$, что гораздо меньше ширины разрешенных зон.

Ширина запрещенной зоны полупроводников меняется в широких пределах (таблица 9.1). Так, при $T \rightarrow 0$ К $E_g = 0,165$ эВ в PbSe и 5,6 эВ в алмазе, а серое олово – пример так называемого бесщелевого полупроводника, у которого $E_g = 0$.

Таблица 9.1 – Ширина запрещенной зоны некоторых полупроводников при $T = 300$ К

Полупроводник	E_g , эВ	Полупроводник	E_g , эВ
<i>Химические элементы</i>		<i>Соединения $A^{II}B^{VI}$</i>	
Si	1,107	ZnS	3,6
Ge	0,66	CdS	2,42
Te	0,33	CdSe	1,8
Se	1,79	ZnSe	2,7
<i>Соединения $A^{III}B^V$</i>		<i>Соединения $A^{IV}B^{VI}$</i>	
GaAs	1,428	PbS	0,41
InAs	0,356	SnS	1,08
GaSb	0,78	PbTe	0,32
GaP	2,24	SnTe	0,18

9.2 Собственная и примесная проводимость

Электропроводность полупроводников может быть обусловлена собственными электронами атомов данного вещества (собственная проводимость) и электронами примесных атомов (примесная проводимость). Источниками носителей тока могут быть также дефекты кристаллической структуры (вакансии, междоузельные атомы и др.)

Собственная проводимость. Электропроводность полупроводника, не содержащего примесей и дефектов, при $T = 0$ К равна нулю, поскольку в нем нет свободных носителей заряда. Действительно, его валентная зона полностью заполнена электронами и не дает никакого вклада в проводимость, а зона проводимости пуста. При $T > 0$ К появляется вероятность заброса электронов из валентной зоны в зону проводимости (рисунок 9.1). В результате в валентной зоне образуются дырки, причем концентрации электронов n и дырок p будут одинаковы. Одновременно с процессом образования свободных носителей (*генерация*) идет процесс их исчезновения (*рекомбинация*), т. е. возврат части электронов из зоны проводимости в валентную зону и заполнение дырок. При температуре, отличной от абсолютного нуля, в полупроводниках устанавливается некоторая равновесная концентрация носителей заряда. Так, например, при комнатной температуре концентрация свободных электронов и дырок составляет в Si примерно 10^{10} см^{-3} , а в Ge $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

При наложении электрического поля E в полупроводнике возникает ток, состоящий из электронной и дырочной составляющих. Полупроводники, в которых за счет перехода некоторого количества электронов из валентной зоны в зону проводимости образуется такое же количество дырок, называются *собственными*. Соответственно их проводимость, состоящую из электронной и дырочной составляющих, называют *собственной проводимостью*.

Результирующая электропроводность собственного полупроводника определяется суммой электронной и дырочной компонент:

$$\gamma = e n u_n + e p u_p, \quad (9.2)$$

где u_n и u_p – подвижности электронов и дырок соответственно.

В уравнение (9.2) входят два важнейших параметра полупроводника – концентрация (n , p) и подвижность носителей зарядов.

Концентрация носителей (электронов и дырок) в собственном полупроводнике увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону:

$$n_i = A \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (9.3)$$

где A – коэффициент, слабо зависящий от температуры.

Энергия активации этого процесса равна половине ширины запрещенной зоны $E_g/2$. Температурная зависимость концентрации собственных носителей, построенная в координатах $\ln n_i$ от $1/T$ имеет вид:

$$\ln n_i = \text{const} - \frac{E_g}{2k} \cdot \frac{1}{T}, \quad (9.4)$$

и представляет собой практически прямую линию (рисунок 9.2). Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен половине ширины запрещенной зоны: ($\text{tg} \varphi = -E_g/2$), т. е. численно равен энергии активации.

Подвижность носителей в собственном полупроводнике, где нет никаких примесей и дефектов, определяется рассеянием носителей на фононах. Поскольку средняя длина свободного пробега электрона обратно пропорциональна концентрации фононов, которая, в свою очередь, в области высоких температур пропорциональна температуре, то $u_n \sim 1/T$. При низких температурах подвижность носителей практически не зависит от температуры. Таким образом, электропроводность собственных полупроводников изменяется от температуры по экспоненциальному закону (9.1).

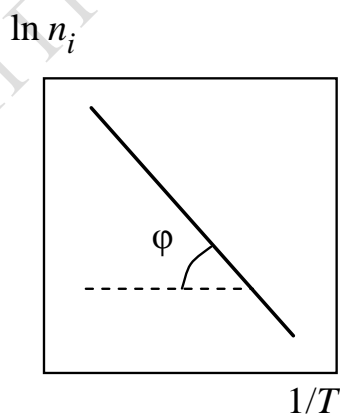


Рисунок 9.2 – Зависимость концентрации носителей в собственном полупроводнике от температуры

Примесная проводимость. Примеси и дефекты в полупроводниках делят на доноры и акцепторы. *Доноры* отдают в объем полупроводника избыточные электроны и создают электронную проводимость (n -типа). *Акцепторы* захватывают валентные электроны вещества, в результате чего создаются дырки и возникает дырочная проводимость (p -типа).

Наличие в полупроводниках примесных атомов и структурных дефектов обуславливает существование в запрещенной зоне локальных разрешенных энергетических состояний – *примесных уровней*.

Если в полупроводник введена донорная или акцепторная примесь, то при низких температурах, когда энергии тепловых колебаний недостаточно для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, свободные носители заряда могут появиться за счет ионизации примесей или дефектов. Энергия ионизации мелких доноров и акцепторов незначительна по сравнению с шириной запрещенной зоны полупроводника, поэтому связанный с донорным атомом электрон может быть оторван от этого атома, т. е. переведен с донорного уровня в зону проводимости (рисунок 9.3, *а*). Чем выше температура, тем больше доноров отдают свои электроны. Правда, с повышением температуры увеличивается и вероятность межзонных переходов. Поэтому количество электронов в зоне проводимости полупроводника, содержащего доноры, может значительно превышать количество дырок в валентной зоне, и электропроводность будет электронной. Такой полупроводник называют *электронным (донорным)* или полупроводником *n-типа*. Электроны являются в нем *основными носителями заряда*, а дырки – *неосновными*.

В полупроводнике, содержащем акцепторную примесь, электроны легко переходят из валентной зоны на акцепторные уровни, а в валентной зоне образуются дырки (рисунок 9.3, *б*). Их количество значительно больше, чем количество свободных электронов, образовавшихся за счет переходов из валентной зоны в зону проводимости. Поэтому дырки являются основными носителями заряда, а электроны – неосновными. Проводимость полупроводника, содержащего акцепторную примесь, будет дырочной, а сам полупроводник в соответствии с этим называется *дырочным (акцепторным)* или полупроводником *p-типа*.

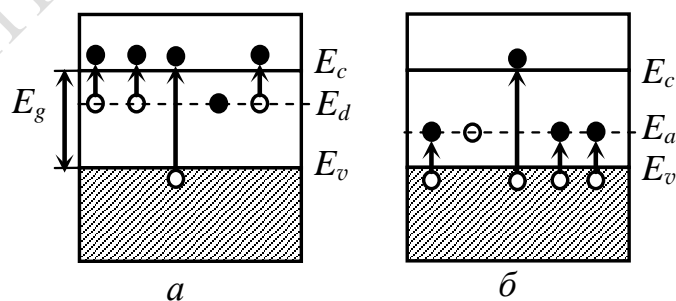


Рисунок 9.3 – Зонная структура (энергетическая диаграмма) электронного (*а*) и дырочного (*б*) полупроводников

Положение примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника определяется энергией ионизации атомов примесей. В качестве примера

рассмотрим элементарные полупроводники IV группы таблицы Менделеева – Ge и Si. Донорные примесные уровни в них создают элементы V группы (P, As, Sb, Bi), а акцепторные уровни – элементы III группы (B, Al, Ga, In).

Предположим, что в одном из кристаллов германия находится атом мышьяка (As), имеющий пять электронов в валентной оболочке. Четыре валентных электрона участвуют в образовании ковалентных связей с четырьмя атомами германия. Поскольку ковалентная связь является насыщенной, пятый электрон новую связь образовывать не может. Он сравнительно слабо взаимодействует с большим числом окружающих мышьяк атомов германия, вследствие чего его связь с атомом мышьяка уменьшается и он движется по орбите большого радиуса (рисунок 9.4, а). Его движение можно сравнить с движением электрона в атоме водорода. Таким образом, задача определения энергии ионизации примесного атома сводится к отысканию уровней энергии водородоподобного атома. При ее решении необходимо учесть следующие обстоятельства.

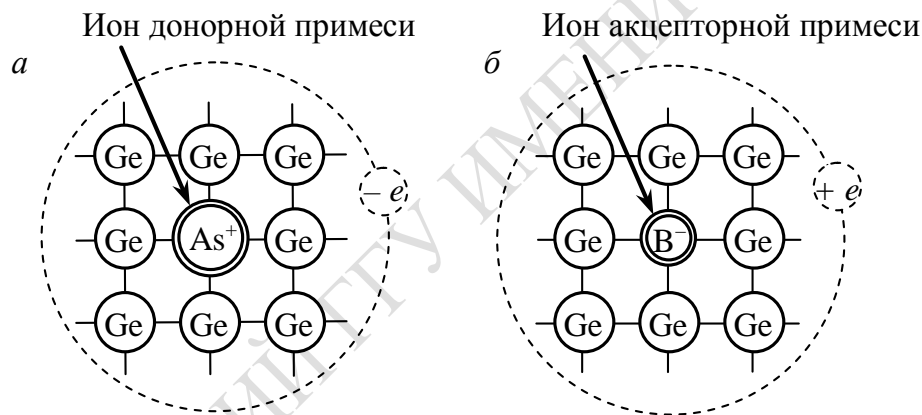


Рисунок 9.4 – Схема кристаллической структуры германия с атомом донорной (а) и акцепторной (б) примеси

Поскольку электрон движется не только в кулоновском поле иона As^+ , но и в периодическом поле кристаллической решетки полупроводника, он обладает эффективной массой m^* . Взаимодействие электрона с ионом мышьяка, имеющим заряд $Z \cdot e$ (Z – кратность заряженного иона), происходит в твердом теле с диэлектрической проницаемостью ϵ . В этом случае решение уравнения Шрёдингера для пятого электрона мышьяка дает собственные значения энергии этого электрона (в эВ):

$$E_n = E_c - \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2}. \quad (9.5)$$

Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости E_c ;

$n \geq 1$ – квантовое число;

$E_{\text{ион}} = 13,52$ эВ – энергия ионизации атома водорода.

Энергия ионизации примесного атома E_d (рисунок 9.3, а) равна по абсолютному значению энергии основного состояния электрона ($n = 1$):

$$E_d = \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right). \quad (9.6)$$

Из формулы (9.6) следует, что: 1) E_d значительно меньше энергии ионизации атома водорода; 2) E_d растет с увеличением Z , поэтому уровень двукратно заряженного иона примеси лежит в запрещенной зоне полупроводника ниже уровня однократно заряженного иона.

Расчетное значение энергии ионизации примесных атомов в кристалле германия ($\varepsilon \approx 16$, $m^* = 0,25 m$) составляет $E_d \approx 0,01$ эВ, в кристалле кремния – $\sim 0,04$ эВ. Таким образом, достаточно совсем незначительной энергии, чтобы перевести пятый электрон мышьяка из связанного состояния в свободное, т. е. в зону проводимости. Экспериментально определенные значения энергии ионизации доноров в германии и кремнии (таблица 9.2) достаточно хорошо согласуются с расчетными величинами E_d .

Таблица 9.2 – Энергия ионизации доноров в кремнии и германии

Донор	E_d , эВ	
	в Si	в Ge
P	0,045	0,0128
As	0,053	0,0140
Sb	0,043	0,0098
Bi	0,069	0,0125

Пользуясь моделью водородоподобного атома, можно оценить размеры области, в которой локализована волновая функция электрона, связанного с примесным атомом:

$$a_n = a_0 \left(\frac{m}{m^*} \right) \varepsilon n^2, \quad (9.7)$$

где $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м – радиус первой боровской орбиты атома водорода.

Для донорной примеси в германии получаем $a_1 = 64a_0 \approx 34 \cdot 10^{-10}$ м. Поскольку постоянная решетки германия равна примерно 0,36 нм, первая боровская орбита электрона примесного атома охватывает около

200 узлов решетки. Радиус первой боровской орбиты электрона примеси V группы в кремнии несколько меньше, однако тоже достаточно велик ($a_1 \approx 30 a_0$).

Положение акцепторных уровней в запрещенной зоне полупроводника оценивают аналогичным образом. Предположим, что один из узлов решетки германия замещен примесным атомом III группы таблицы Менделеева, например, атомом бора (рисунок 9.4, б). Три валентных электрона атома бора образуют три ковалентные связи с соседними атомами германия, а четвертая связь остается незавершенной. Она представляет собой дырку с положительным зарядом $+e$, что обеспечивает электронейтральность области кристалла, окружающей примесь. Атом бора может захватить незавершенной связью электрон основного вещества и превратиться в отрицательно заряженный ион.

Собственные значения энергии для акцепторной примеси можно вычислить таким же путем, каким их определяют для донорной примеси:

$$E_n = E_v + \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{m^{\text{д}}}{m} \right) \frac{1}{n^2}, \quad (9.8)$$

где $m^{\text{д}}$ – эффективная масса дырки.

Основной уровень акцепторной примеси ($n = 1$)

$$E_a = \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{m^{\text{д}}}{m} \right) \quad (9.9)$$

находится в запрещенной зоне германия примерно на 0,01 эВ выше потолка валентной зоны. В таблице 9.3 приведены экспериментальные значения E_a примесей III-й группы в германии и кремнии, отсчитанные от потолка валентной зоны.

Таблица 9.3 – Энергия ионизации акцепторов в кремнии и германии

Акцептор	E_a , эВ	
	в Si	в Ge
B	0,045	0,0104
Al	0,057	0,0102
Ga	0,065	0,0108
In	0,016	0,0102

Из формул (9.5) и (9.8) следует, что наряду с основными примесными уровнями в запрещенной зоне могут существовать возбужденные примесные состояния, соответствующие значениям квантового числа $n = 2, 3, 4, \dots$ Они расположены выше основного донорного состояния или ниже

основного акцепторного (рисунок 9.5). Экспериментально такие состояния были обнаружены в запрещенной зоне кремния при температуре жидкого гелия. Однако при обычных температурах возбужденные состояния можно не учитывать, т. к. из-за малой величины E_d и E_a они не оказывают существенного влияния на электрические свойства полупроводников.

В электронном полупроводнике, содержащем донорную примесь с концентрацией N_d , при $T = 0$ К уровень Ферми E_F лежит посередине между дном зоны проводимости и примесным уровнем. С ростом температуры уровень Ферми смещается: сначала он приближается к зоне проводимости, а затем начинает опускаться в запрещенную зону (рисунок 9.6). Это снижение приводит к тому, что концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается. Постепенно концентрация n электронов в зоне проводимости становится сравнимой с N_d . Равенство $n = N_d$ означает, что вся донорная примесь ионизована. Область температур, в которой выполняется это равенство, называется *областью истощения примеси*. Полная ионизация примеси наступает, когда E_F опускается на несколько kT ниже E_d .

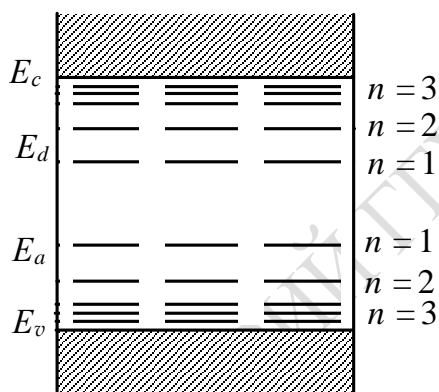


Рисунок 9.5 – Основные и возбужденные примесные состояния в запрещенной зоне полупроводника

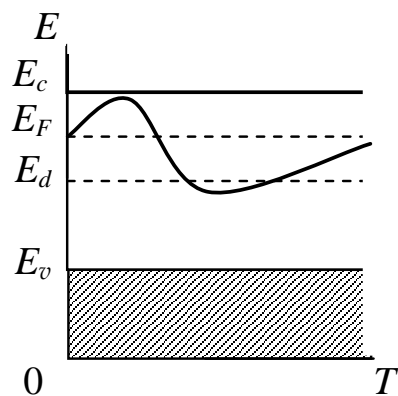


Рисунок 9.6 – Положение уровня Ферми в донорном полупроводнике в зависимости от температуры

Дальнейшее повышение температуры вызывает увеличение концентрации электронов в зоне проводимости за счет переходов в нее электронов из валентной зоны. Температурная зависимость концентрации электронов приведена на рисунке 9.7. В области высоких температур (область 3) она такая же, как у собственных полупроводников (см. рисунок 9.2).

В примесных полупроводниках подвижность носителей заряда ограничена рассеянием не только на фононах, но и на ионизованных атомах

примесей. При высоких температурах доминирует рассеяние на фононах. Подвижность, обусловленная рассеянием на ионизованной примеси, $\mu \sim T^{3/2}$.

Таким образом, температурная зависимость электропроводности примесного полупроводника немонотонна: в интервале температур, где концентрация носителей экспоненциально зависит от температуры, $\gamma(T)$ также практически является экспоненциальной функцией, а в области истощения примесей ход кривой $\gamma(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности носителей. Типичный вид температурной зависимости электропроводности примесного полупроводника с разной концентрацией донорных примесей N_{di} показан на рисунке 9.8.

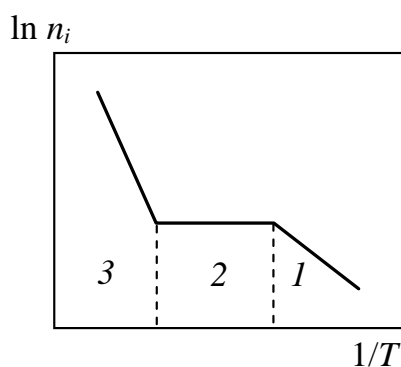


Рисунок 9.7 – Зависимость концентрации электронов от температуры в донорном полупроводнике:

1 – ионизация примесей; 2 – область истощения примесей; 3 – переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости

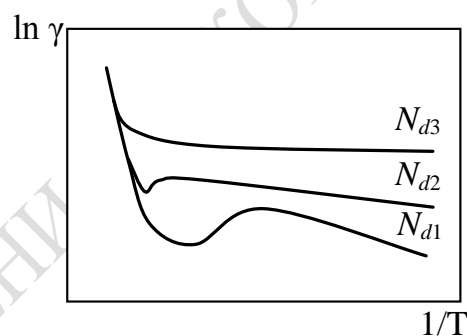


Рисунок 9.8 – Зависимость удельной электропроводности примесного полупроводника от температуры при концентрациях донорных примесей $N_{d1} < N_{d2} < N_{d3}$

9.3 Контактные явления

Контактные явления в полупроводниках – это неравновесные электронные процессы, возникающие при прохождении электрического тока: 1) через контакт полупроводника с металлом или другим полупроводником (гетеропереход); 2) через границу двух областей одного и того же полупроводника, отличающихся типом носителей заряда (p – n -переход) или разной их концентрацией. Контакты полупроводника с металлом или другим полупроводником обладают выпрямляющим свойством, т. е. значительно эффективнее пропускают электрический ток в одном направлении, чем в обратном. Это свойство обусловило их широкое применение в технике.

Электронно-дырочный или p – n -переход – переходная область между двумя соприкасающимися одинаковыми полупроводниками, один из которых имеет электронную, а другой – дырочную проводимость. Концентрация дырок в p -области гораздо выше, чем в n -области, поэтому дырки из p -области диффундируют в n -область, а электроны из n -области – в p -область. В результате в p -области остаются отрицательно заряженные акцепторные атомы, а в n -области – положительно заряженные донорные атомы. Так как и те и другие неподвижны, в области p – n -перехода образуется двойной слой пространственного заряда: отрицательные заряды в p -области и положительные – в n -области (рисунок 9.9, а). Возникающее поле E_k двойного электрического слоя препятствует дальнейшей диффузии основных носителей тока. Поле E_k обуславливает контактную разность потенциалов:

$$V_k = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{np}{n_0^2} \right),$$

где e – заряд электрона;

T – температура полупроводника;

n и p – концентрации электронов и дырок в n - и p -областях;

n_0 – концентрация электронов в собственном полупроводнике.

При определенной толщине двойного электрического слоя наступает равновесное состояние контакта, характеризуемое выравниванием уровня Ферми E_F для обоих полупроводников (рисунок 9.9, в). В области p – n -перехода энергетические зоны искривляются, в результате чего возникают потенциальные барьеры eV_k как для электронов, так и для дырок. Толщина d слоя p – n -перехода в полупроводниках составляет 10^{-6} – 10^{-7} м, а контактная разность потенциалов V_k – десятые доли вольт. При обычных температурах носители тока не способны преодолеть потенциальный барьер eV_k , поэтому контактный слой является *запирающим*, т. е. характеризуется повышенным сопротивлением.

Внешнее электрическое поле изменяет высоту потенциального барьера eV_k и нарушает равновесие потоков носителей тока через барьер. Внешнее поле, направление которого совпадает с полем E_k контактного слоя (рисунок 9.10, а), вызывает движение электронов в n -полупроводнике и дырок в полупроводнике от границы p – n -перехода в противоположные стороны. В результате запирающий слой расширится и его сопротивление возрастет. Такое направление внешнего поля называют *запирающим (обратным)*. В запирающем направлении электрический ток через p – n -переход практически не проходит.

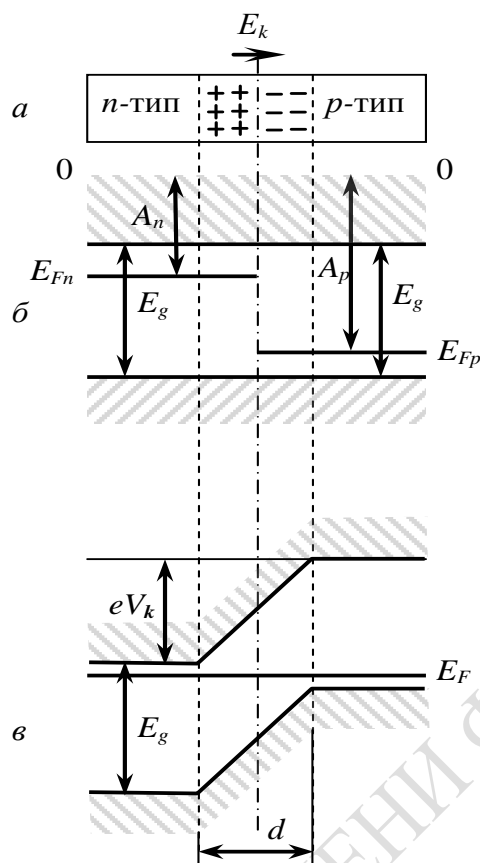


Рисунок 9.9 – Схема электронно-дырочного перехода:

а – образование двойного электрического слоя в контакте полупроводников с *n*- и *p*-типами проводимости; *б* и *в* – энергетические зоны в изолированных друг от друга полупроводниках и после образования *p*–*n*-перехода. A_n и A_p – работы выхода электронного и дырочного полупроводников; E_g – ширина запрещенной зоны; E_{Fn} и E_{Fp} уровни Ферми; eV_k – высота потенциального барьера; d – толщина слоя *p*–*n*-перехода

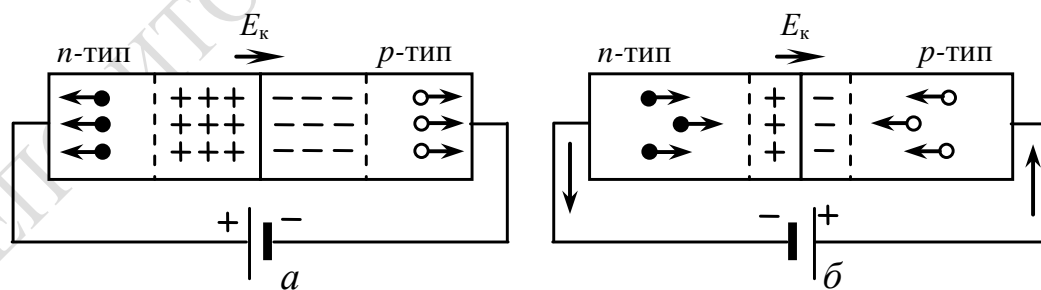


Рисунок 9.10 – Электронно-дырочный переход во внешнем электрическом поле:

а – запирающее направление; *б* – пропускное направление

Внешнее электрическое поле, приложенное к *p*–*n*-переходу противоположно полю контактного слоя (рисунок 9.10, *б*), вызывает движение

электронов и дырок к границе p – n -перехода навстречу друг другу. В области перехода носители рекомбинируют, толщина и сопротивление контактного слоя уменьшаются. При таком направлении внешнего поля электрический ток проходит сквозь p – n -переход от p - к n -полупроводнику. В результате p – n -переход приобретает *одностороннюю проводимость*, а направление приложенного поля называют *пропускным* или *прямым*.

Зависимость тока, протекающего через p – n -переход, от приложенного напряжения (вольтамперная характеристика), обладает резко выраженной нелинейностью (рисунок 9.11). При изменении знака U значение тока через p – n -переход изменяется в 10^5 – 10^6 раз. Благодаря этому электронно-дырочный переход является вентильным элементом, используемым в полупроводниковых диодах для выпрямления переменного тока.

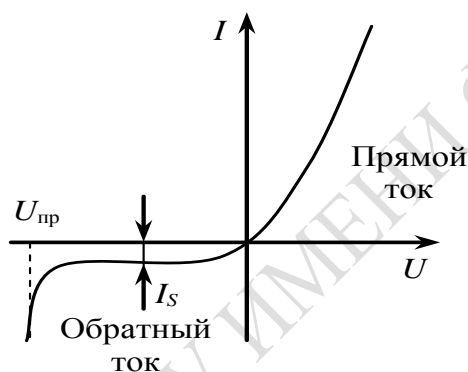


Рисунок 9.11 – Вольтамперная характеристика p – n -перехода:
 I_s – ток насыщения; $U_{пр}$ – напряжение пробоя

Гетеропереход – контакт двух разных по химическому составу полупроводников. На границе гетероперехода происходит изменение свойств полупроводникового материала: структуры энергетических зон, ширины запрещенной зоны, эффективных масс носителей заряда, их подвижности и т. д. Гетеропереход называют *изотипным*, если он образован полупроводниками с одинаковым типом проводимости, и *анизотипным*, если механизмы проводимости контактирующих полупроводников разные.

Наибольшее практическое значение имеют гетеропереходы, образованные монокристаллами. Для получения идеальных монокристаллических гетеропереходов (без дефектов кристаллической решетки и поверхностных состояний на границе раздела полупроводников) необходимо, чтобы у полупроводников совпадали коэффициенты термического расширения, типы и периоды кристаллических решеток. Для получения гетеропереходов, близких к идеальным, периоды решеток полупроводников

должны совпадать с точностью до $\sim 0,1\%$. В зависимости от способа получения гетероперехода толщина d переходной области между двумя однородными полупроводниками может колебаться в широких пределах. В наиболее «резких» гетеропереходах $d \approx 20 \text{ \AA}$, т. е. равна толщине $4\div 5$ атомных слоев. Комбинации различных гетеропереходов образуют *гетероструктуры*.

Механизм протекания тока в гетеропереходах обусловлен различием в высотах потенциальных барьеров для электронов и дырок. При так называемом прямом смещении (см. p – n -переход) на анизотипном гетеропереходе не одинаковы как потоки носителей между полупроводниками с разной шириной запрещенной зоны, так и токи инжектированных электронов и дырок. Поэтому в гетеропереходах обычно происходит односторонняя инжекция носителей из широкозонного полупроводника (*эмиттера*) в узкозонный.

В электронной технике широко применяют гетеропереходы между полупроводниковыми монокристаллами типа $A^{III}B^V$, например, на основе арсенида галлия. Гетероструктуры получают также на основе многокомпонентных твердых растворов, период решетки которых не изменяется при изменении состава раствора в широких пределах. Изготавливают гетероструктуры методами эпитаксиального наращивания полупроводниковых кристаллов. Гетеропереходы используются в полупроводниковых приборах: транзисторах, тиристорах, гетеролазерах, светодиодах, фотодетекторах и др.

9.4 Поглощение света полупроводниками. Фотопроводимость

Согласно представлениям классической электронной теории, переменное электромагнитное поле световой волны, распространяющейся в конденсированной среде, вызывает вынужденные колебания связанных зарядов (электронов и ионов), входящих в состав молекул среды. Поэтому каждую молекулу среды можно рассматривать как систему осцилляторов с различными частотами собственных колебаний. Ионы значительно массивнее электронов и совершают заметные колебания только под действием низкочастотного (инфракрасного) излучения. В области частот видимого и ультрафиолетового излучения определяющую роль играют вынужденные колебания внешних, наиболее слабо связанных электронов атомов и молекул (их называют *оптическими электронами*).

Под действием падающего на вещество света электроны совершают вынужденные колебания с частотой ν падающего света, и дипольные электрические моменты молекул периодически изменяются. Следовательно, молекулы излучают вторичные электромагнитные волны, частота которых также равна ν . Вторичные волны, излучаемые большим числом соседних молекул среды, когерентны между собой и с первичной волной. При наложении они интерферируют. В однородном изотропном веществе в результате интерференции образуется проходящая волна, направление которой совпадает с направлением первичной волны. В оптически неоднородной среде в результате наложения первичной и вторичной волн возникает рассеяние света. Кроме того, при падении света на границу раздела двух сред в результате интерференции возникает не только проходящая, но и отраженная волна.

По мере распространения световой волны в веществе ее интенсивность уменьшается. Явление уменьшения интенсивности света, проходящего через среду вследствие взаимодействия его с частицами среды, называют поглощением света. В результате поглощения световая энергия переходит в другие виды энергии или в оптическое излучение другого спектрального состава. Основным законом поглощения света, связывающим интенсивность I световой волны, прошедшей слой среды толщиной l , с интенсивностью I_0 падающей волны является *закон Бугера-Ламберта*:

$$I = I_0 \exp(-\sigma_\lambda l). \quad (9.10)$$

Французский физик П. Бугер (P. Bauge) открыл этот закон в 1729 г., а немецкий ученый, создатель фотометрии И. Ламберт (I. Lambert) уточнил его в 1760 г. Не зависящий от интенсивности света, но различный для разных длин волн λ коэффициент α_λ назван *показателем (коэффициентом) поглощения* среды. Зависимость α_λ от длины волны света называют *спектром поглощения* вещества. В отличие от спектров поглощения атомов и молекул спектр поглощения конденсированных тел характеризуется очень широкими областями длин волн (сотни и тысячи нанометров) с большими значениями α_λ . Это объясняется тем, что в конденсированных средах сильное взаимодействие между частицами обуславливает быструю передачу всему коллективу частиц энергии, отданной светом одной из них.

Коэффициент поглощения имеет размерность обратной длины (см^{-1}) и может быть определен из уравнения (9.10) как

$$\alpha_\lambda = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (9.11)$$

Отсюда следует, что коэффициент поглощения пропорционален величине $D = \ln(I_0 / I)$, которую принято называть *оптической плотностью* поглощения. Она имеет тот же физический смысл, что и коэффициент поглощения, но относится к толщине l слоя поглощающей среды: $D = d_\lambda \cdot l$. Часто пользуются понятием *прозрачности* (или пропускания) поглощающего слоя, определяя ее как отношение интенсивностей проходящей и падающей волн. Оптическая плотность поглощения D и коэффициент пропускания T связаны между собой соотношением: $D = \ln(1/T) = -\ln T$. Коэффициент пропускания зависит от размера, формы и состояния поверхности конденсированного тела, а также от угла падения на него потока излучения, спектрального состава тела (рисунок 9.12) и поляризации излучения.

При поглощении света твердыми телами энергия фотонов превращается в другие виды энергии. Поэтому могут изменяться энергетическое состояние свободных или связанных с атомами электронов, а также колебательная энергия атомов. Рассмотрим механизмы поглощения света, характерные для полупроводников.

Собственное поглощение в полупроводниковых кристаллах связано с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. В результате в зоне проводимости появляется свободный электрон, а в валентной зоне – дырка. Для фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны ($h\nu < E_g$), кристалл прозрачен, т. е. фотоны не поглощаются. В области малых длин волн, т. е. при больших значениях $h\nu$, наблюдается сплошной спектр интенсивного поглощения, ограниченный так называемым краем поглощения при $h\nu \approx E_g$. У большинства полупроводников этот край находится в инфракрасной области спектра.

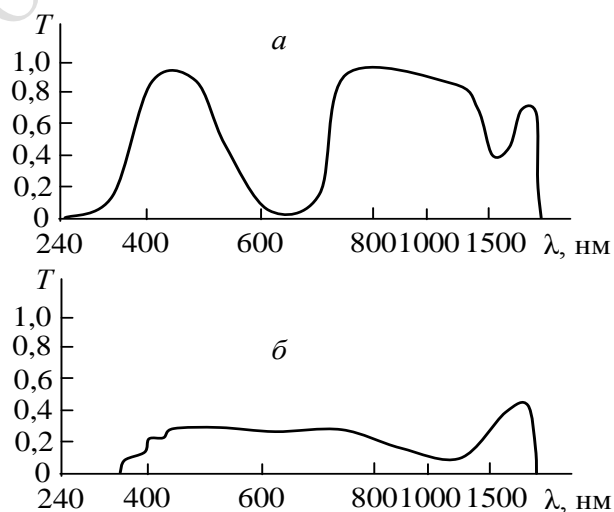


Рисунок 9.12 – Зависимость коэффициента пропускания от длины волны света: *а* – сине-зеленый, *б* – нейтральный светофильтры

Если к кристаллу, облученному светом, приложить электрическое поле, то образовавшиеся в результате поглощения света свободные носители заряда приходят в движение, т. е. возникает проводимость. Изменение удельной электропроводности γ однородного полупроводника под действием излучения определяется концентрацией и подвижностью носителей заряда:

$$\Delta\gamma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p),$$

где Δn , Δp – изменение концентрации электронов проводимости (n) и дырок (p);

μ_n и μ_p – их подвижности.

Экситонное поглощение – механизм поглощения света, при котором электрон валентной зоны переводится в возбужденное состояние, но остается связанным с образовавшейся дыркой. Образуется экситон, перемещение которого не вызывает фотопроводимость кристалла, так как электрон и дырка движутся вместе. Экситоны могут возникать в диэлектриках, так как в них кулоновское притяжение электрона и дырки значительно. В полупроводниках это притяжение мало, и поэтому энергия связи экситона также мала.

Поглощение света свободными носителями заряда связано с переходом электронов (или дырок) с одного энергетического уровня на другой в пределах одной и той же разрешенной зоны. Такое поглощение характерно для полупроводников при достаточно больших концентрациях носителей зарядов. Оно плавно возрастает с ростом длины волны света, а коэффициент поглощения для каждой длины волны пропорционален концентрации основных носителей заряда в веществе.

Примесное поглощение наблюдается в полупроводниках, содержащих примесные атомы. Поглощение света обусловлено возбуждением примесных центров или их ионизацией. Например, в полупроводнике n -типа электроны с донорных уровней могут быть возбуждены в зону проводимости. Полосы примесного поглощения лежат за краем собственного поглощения полупроводника, поскольку энергия ионизации примесных уровней меньше, чем энергия, требуемая для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Увеличение электропроводности полупроводников под действием электромагнитного излучения называют фотопроводимостью полупроводников. Фотопроводимость полупроводников может быть связана со свойствами как основного вещества, так и содержащихся в нем примесей. В первом случае при поглощении фотонов, энергия которых равна или больше ширины запрещенной зоны полупроводника ($h\nu \geq \Delta E_g$),

могут совершаться перебросы электронов из валентной зоны в зону проводимости (рисунок 9.13, а), что приведет к появлению добавочных (неравновесных) электронов (в зоне проводимости) и дырок (в валентной зоне). В результате возникает *собственная фотопроводимость*, обусловленная электронами и дырками.

Если полупроводник содержит примеси, то фотопроводимость может возникать и при $h\nu < \Delta E$: для полупроводников с донорной примесью фотон должен обладать энергией $h\nu \geq \Delta E_D$, а для полупроводников с акцепторной примесью $h\nu \geq \Delta E_A$. При поглощении света примесными центрами происходит переход электронов с донорных уровней в зону проводимости в случае полупроводника *n*-типа или из валентной зоны на акцепторные уровни в случае полупроводника *p*-типа (рисунок 9.13, б). В результате возникает *примесная фотопроводимость*, являющаяся чисто электронной для полупроводников *n*-типа и чисто дырочной для полупроводников *p*-типа.

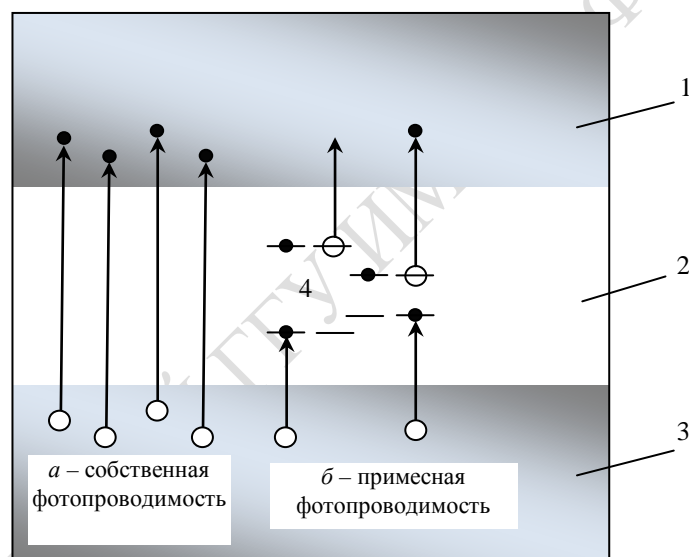


Рисунок 9.13 – Собственная (а) и примесная (б) фотопроводимость.

1 – зона проводимости; 2 – запрещенная зона; 3 – валентная зона;
4 – примесные уровни

Из условия $h\nu = hc/\lambda$ можно определить *красную границу фотопроводимости* – максимальную длину волны, при которой еще фотопроводимость возбуждается:

- для собственных полупроводников $\lambda_0 = hc/\Delta E_g$;
- для примесных полупроводников $\lambda_0 = hc/\Delta E_{\text{п}}$,

где $\Delta E_{\text{п}}$ – в общем случае энергия активации примесных атомов.

Учитывая значения ΔE_g и $\Delta E_{\text{п}}$ для конкретных полупроводников, можно показать, что красная граница фотопроводимости для собственных

полупроводников приходится на видимую область спектра, для примесных же полупроводников – на инфракрасную.

Тепловое или электромагнитное возбуждение электронов и дырок может и не сопровождаться увеличением электропроводности. Одним из таких механизмов может быть механизм возникновения экситонов. *Экситоны* представляют собой квазичастицы – электрически нейтральные связанные состояния электрона и дырки, образующиеся в случае возбуждения с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны. Уровни энергии экситонов располагаются у дна зоны проводимости. Так как экситоны электрически нейтральны, то их возникновение в полупроводнике не приводит к появлению дополнительных носителей тока, вследствие чего экситонное поглощение света не сопровождается увеличением фотопроводимости.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.С.

ГЛАВА 10

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ

Полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс материалов. В него входят сотни разнообразных веществ – как элементов, так и химических соединений. Несмотря на существенные различия в строении и химическом составе, материалы этого класса роднит одно замечательное качество – способность сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших энергетических воздействий.

10.1 Классификация полупроводниковых материалов

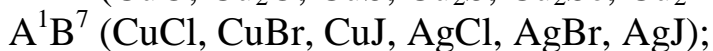
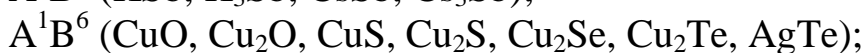
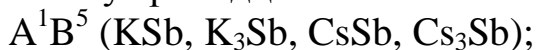
Полупроводниковые материалы по химическому составу и кристаллической структуре подразделяют на неорганические и органические полупроводники. Широкое практическое применение получили неорганические полупроводниковые материалы, к которым относятся кристаллические и аморфные (стеклообразные) полупроводники.

К классу *кристаллических* полупроводников относятся элементарные полупроводники, а также химические соединения и твердые растворы на основе химических соединений.

Элементарными (или простыми) полупроводниками (некоторые из них относят к металлам, но в определенных условиях они проявляют свойства полупроводников) являются двенадцать элементов периодической системы Д. И. Менделеева (таблица 10.1):

- элементы III группы – В (бор);
- элементы IV группы – С (углерод), Si (кремний), Ge (германий), Sn (олово);
- элементы V группы – Р (фосфор), As (мышьяк), Sb (сурьма);
- элементы VI группы – S (сера), Se (селен), Те (теллур);
- элементы VII группы – J (йод).

Двойные (или бинарные полупроводниковые химические соединения). Структурная формула двойных соединений записывается в виде A^mB^n , где индексы m и n представляют номер (арабскими или римскими цифрами) группы таблицы Менделеева. Полупроводниковые свойства проявляются у тринадцати классов бинарных соединений:



A^2B^4 (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Ca_2Si , Ca_2Sn , Ca_2Pb);
 A^2B^5 ($ZnSb$, $CdSb$, Mg_3Sb_2 , Zn_3As_2 , Cd_3P_2 , Cd_3As_2);
 A^2B^6 (ZnO , ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdO , CdS , $CdSe$, $CdTe$, HgS , $HgSe$, $HgTe$);
 A^2B^7 ($ZnCl_2$, ZnJ_2 , $CdCl_2$, CdJ_2);
 A^3B^5 (AlP , $AlSb$, $AlAs$, GaP , $GaSb$, $GaAs$, InP , $InSb$, $InAs$);
 A^5B^6 (GaS , $GaSe$, InS , $InSe$, In_2O_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , In_2Te_3 , Te_2S);
 A^4B^4 (SiC , $SiGe$);
 A^4B^6 (GeO_2 , PbS , $PbSe$, $PbTe$, TiO_2 , $GeTi$, $SnTe$, GeS);
 A^6B^6 (MoO_3 , WO_3);
 A^8B^6 (Fe_2O_3 , NiO).

Таблица 10.1 – Простые полупроводники и элементы, образующие полупроводниковые соединения

Периоды	Группы элементов					
	II	III	IV	V	VI	VII
2		5 B	6 C	7 N		
3		13 Al	14 Si	15 P	16 S	
4	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	
5	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
6	80 Hg					

Широкое практическое применение получили бинарные полупроводниковые химические соединения классов A^3B^5 ($GaAs$, GaP , InP и др.), A^2B^6 (CdS , $CdSe$, ZnO и др.), A^4B^4 (SiC), A^4B^6 (PbS , $PbSe$, TiO_2). Кроме того, для изготовления оптоэлектронных приборов применяют твердые растворы замещения на основе бинарных полупроводниковых соединений A^3B^5 , такие как $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}Sb$ и другие, где x и $1-x$ представляют относительное содержание компонентов III группы.

К *тройным химическим полупроводниковым соединениям* относятся пять классов полупроводников:

$A^1B^3B_2^6$ ($CuAlS_2$, $CuInS_2$, $CuInSe_2$, $CuInTe_2$, $AgInSe_2$, $AgInTe_2$, $CuGaSe_2$, $CuGaTe_2$);

$A^1B^5B_2^6$ ($CuSbS_2$, $CuAsS_2$, $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$, $AgBiS_2$, $AgBiSe_2$, $AgBiTe_2$);

$A^1B^8B_2^6$ ($CuFeSe_2$, $AgFeSe_2$, $AgFeTe_2$);

$A^2B^4B_2^5$ ($ZnSiAs_2$, $ZnGeAs_2$);

$A^4B^5B_2^6$ ($PbBiSe_2$).

Аморфными полупроводниками являются соединения класса A^5B^6 (наиболее известны As_2S_3 и As_2Se_3).

К *органическим полупроводниковым материалам* относятся такие материалы, как бензол, нафталин, антрацен и др. Интерес к органическим полупроводникам вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой более простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические процессы в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают большую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

10.2 Простые полупроводники

Из элементарных полупроводников в современной электронной технике наиболее широкое практическое применение получили кремний и германий, используемые для изготовления транзисторов и других полупроводниковых приборов. Их основные свойства приведены в Приложении Д.

10.2.1 Кремний

Кремний (Si, от лат. *Silicium*) – элемент главной подгруппы IV группы третьего периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 14.

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29,5 % (по массе). По распространенности кремний занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния. Наиболее распространенным соединением этого элемента является двуокись кремния SiO_2 . Свободная двуокись кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9 %. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 г., т. е. намного раньше германия. Однако как материал полупроводниковой электроники кремний

нашел широкое применение лишь во второй половине XX столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Свойства. Кремний образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранецентрированную решётку типа алмаза с периодом $a = 5,43 \text{ \AA}$, плотностью $2,33 \text{ г/см}^3$. Кремний плавится при температуре 1417°C , кипит при 2600°C ; прозрачен для длинноволновых ИК-лучей; показатель преломления (для $\lambda = 6 \text{ мкм}$) $3,42$; диэлектрическая проницаемость $11,7$. Кремний – хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше 800°C .

В химическом отношении кристаллический кремний при комнатной температуре является относительно инертным веществом. Он нерастворим в воде, не реагирует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах. Кремний устойчив на воздухе при нагревании до 900°C . При более высокой температуре он начинает интенсивно окисляться с образованием двуокиси кремния SiO_2 . При нагревании кремний легко взаимодействует с галогенами, а при температурах $1100\div 1300^\circ\text{C}$ способен непосредственно соединяться с азотом с образованием нитрида Si_3N_4 . Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах (Al, Ga, Sn, Au, Ag и др.). С рядом металлов (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg и др.) он образует устойчивые химические соединения – силициды.

Плавление кремния сопровождается некоторым увеличением его плотности (примерно на 10%) и скачкообразным уменьшением удельного сопротивления (примерно в 30 раз). В расплавленном состоянии кремний имеет удельное электрическое сопротивление порядка $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ и ведет себя подобно жидким металлам, т. е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда.

Получение. Получение кремния полупроводниковой чистоты состоит из следующих этапов:

- 1) превращение кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено;
- 2) очистка соединения физическими и химическими методами;
- 3) восстановление соединения с выделением чистого кремния;
- 4) окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

Применение. Кремний является основным материалом при изготовлении транзисторов, аналоговых и цифровых интегральных микросхем (ИМС). В качестве активных элементов цифровых ИМС преимущественно используются полевые МДП-транзисторы или биполярные транзисторы.

Значительную долю полупроводниковых приборов составляют кремниевые дискретные приборы. Это выпрямительные, импульсные

и СВЧ-диоды, биполярные транзисторы, полевые транзисторы, приборы с зарядовой связью. Кремниевые транзисторы могут работать на частотах порядка 10 ГГц. На основе кремния создают лучшие стабилитроны (имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В) и тиристоры.

Наиболее масштабной областью применения кремниевых дискретных приборов является силовая электроника и силовая преобразовательная техника (вентили, тиристоры, мощные транзисторы). Мощные кремниевые приборы могут работать при напряжении до 10 кВ и пропускать ток в прямом направлении до 7000 А. Такие приборы используются в системах и устройствах преобразования электрической энергии, в автомобилях, в источниках вторичного питания с бестрансформаторным входом, в роботах, сварочных аппаратах, электротранспорте, устройствах бытовой электроники и др.

Применяются также кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды. Спектр чувствительности фотодетекторов (0,3–1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Солнечные батареи изготавливают на основе кремниевых фотоэлементов. Принцип их действия основан на генерации неравновесных носителей заряда при поглощении фотонов и последующем их разделении внутренним полем p – n -перехода. КПД кремниевых фотоэлементов составляет 10–12 %. Детекторы ядерных излучений, датчики Холла и тензодатчики (благодаря сильной зависимости удельного сопротивления от механических деформаций) производят на основе кремния. Кремниевые приборы могут работать при температурах до $180\div 200$ °С.

10.2.2 Германий

Германий (Ge, от нем. *Germanium*) – химический элемент с атомным номером 32 в периодической системе элементов.

Свойства. Температура плавления 936 °С, собственное удельное сопротивление 0,47 Ом·м при температуре 20 °С, собственная концентрация носителей заряда $2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, ширина запрещенной зоны 0,665 эВ при 300 К, диэлектрическая проницаемость 16. В нормальных условиях чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм. При комнатной температуре подвижность электронов примерно в два раза превышает подвижность дырок. Однако при изменении температуры это соотношение не остается неизменным.

Чистый германий обладает металлическим блеском, высокой твердостью и хрупкостью. Кристалл германия обладает структурой алмаза. Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной

температуре. При нагревании до температур свыше 650 °С окисляется, образуя двуокись германия GeO_2 .

При комнатной температуре германий нерастворим в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Растворим в смеси азотной и плавиковой кислот, растворе перекиси водорода. При нагревании интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями. Германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их при проведении металлургических процессов. Жидкий германий интенсивно поглощает водород, причем водород является электрически нейтральной примесью.

Относительно невысокая температура плавления германия и малое давление насыщенного пара при этой температуре существенно упрощают технику очистки и выращивания монокристаллов германия.

Получение. Основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцово-цинковых руд.

Процесс получения германия состоит из следующих этапов:

- 1) получение тетрахлорида германия GeCl_4 , представляющего собой жидкость с температурой кипения 83 °С;
- 2) очистка методами экстракции и ректификации;
- 3) гидролиз: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$;
- 4) восстановление двуокиси германия водородом при $T = 650 \div 700$ °С:
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Последняя стадия совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. В дальнейшем слитки подвергают зонной плавке для получения особо чистого германия или используют при выращивании легированных монокристаллов.

Применение. Германий используется, в первую очередь, в диодах и транзисторах. Широко распространены выпрямительные плоскостные диоды и сплавные биполярные транзисторы. Выпрямительные плоскостные диоды рассчитаны на прямые токи от 0,3 до 1000 А при падении напряжения не более 0,5 В. Недостатком германиевых диодов являются невысокие обратные напряжения.

Германиевые транзисторы могут быть низко- и высокочастотными, мощными и маломощными. Нанесение пленочной изоляции на SiO_2 позволяет изготавливать германиевые транзисторы по планарной технологии. Германий, легированный золотом, используется в импульсных диодах. Благодаря высокой подвижности зарядов германий применяют при изготовлении датчиков Холла.

Оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, а также счетчиков ядерных частиц. Рабочие температуры германиевых приборов находятся в диапазоне от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Невысокий верхний предел является существенным недостатком германия.

10.3 Очистка и выращивание монокристаллов

Воспроизводимость характеристик полупроводниковых приборов во многом зависит от структурного совершенства исходных кристаллов и содержания в них посторонних примесей. Для получения кристаллов с минимальным количеством остаточных примесей используют различные методы кристаллизационной очистки.

10.3.1 Направленная кристаллизация

Направленная кристаллизация широко используется для глубокой очистки различных органических и неорганических веществ от примесей, а также для выращивания монокристаллов разных веществ. Известен ряд вариантов технологического осуществления направленной кристаллизации, но все они основаны на направленном отводе тепла от границы раздела фаз, вызывающем в свою очередь направленное передвижение фронта кристаллизации вдоль очищаемого образца. Это передвижение (чаще всего с постоянной скоростью) осуществляется принудительно, путем постепенного перемещения зон охлаждения и нагрева.

Процесс обычно осуществляют в горизонтальных или вертикальных (рисунок 10.1) контейнерах, выполненных из термостойкого стекла, кварца, керамики, фторопласта либо графита. Контейнеры, в которые загружены образцы очищаемого вещества, медленно движутся из зоны нагревания в зону охлаждения, на границе которых происходит кристаллизация. Фронт кристаллизации при интенсивном перемешивании жидкой фазы постепенно перемещается от одного конца расплавленного образца к другому вследствие принудительного (обычно с помощью механического привода) движения контейнера. При этом примеси, содержащиеся в веществе, перераспределяются по длине кристаллизующегося образца. По окончании кристаллизации часть образца, обогащенную примесями, отделяют, а остальное количество переплавляют. С целью увеличения степени очистки процесс иногда многократно повторяют.

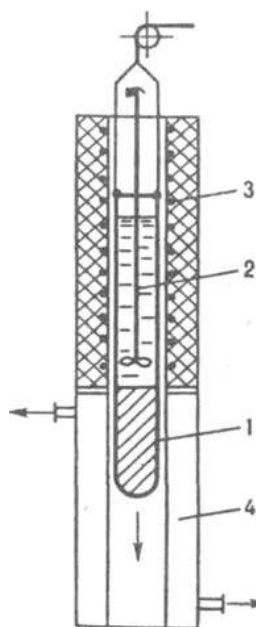


Рисунок 10.1 – Установка для направленной кристаллизации:

1 – контейнер; 2 – мешалка;

3, 4 – секции соответственно нагрева и охлаждения

Основные достоинства метода направленной кристаллизации: обеспечение глубокой очистки веществ, возможность очистки как высокоплавких, так и низкоплавких соединений; недостатки: значительные потери вещества в случае повторения кристаллизации из-за необходимости каждый раз отделять загрязненную часть образца, большая продолжительность и низкая производительность процесса, высокая стоимость разделения. К направленной кристаллизации прибегают, как правило, для получения небольших количеств веществ высокой чистоты в случае невозможности использования других кристаллизационных методов (в частности, зонной плавки), например, при очистке металлов (Tl, Sb) и органических соединений, а также для выращивания монокристаллов (GaAs, InP, LiF и др.).

10.3.2 Метод зонной плавки

Наиболее эффективным способом получения монокристаллов с минимальным количеством примесей является метод зонной плавки.

Зонная плавка (зонная перекристаллизация) – метод очистки твёрдых веществ, основанный на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. Метод является разновидностью направленной кристаллизации, от которой отличается тем, что в каждый момент времени расплавленной является некоторая небольшая часть образца. Такая

расплавленная зона передвигается по образцу, что приводит к перераспределению примесей. Если примесь лучше растворяется в жидкой фазе, то она постепенно накапливается в расплавленной зоне, двигаясь вместе с ней. В результате примесь скапливается в одной части исходного образца. По сравнению с направленной кристаллизацией этот метод обладает большей эффективностью. Метод был предложен В. Дж. Пфанном в 1952 г. и с тех пор завоевал большую популярность. В настоящее время метод используется для очистки более 1 500 веществ.

Схема устройства для зонной плавки в лодочке приведена на рисунке 10.2. Очищаемое вещество помещают в лодочку из тугоплавкого материала, основные требования к которому:

- высокая температура плавления;
- не должен растворяться в очищаемом веществе или реагировать с ним.

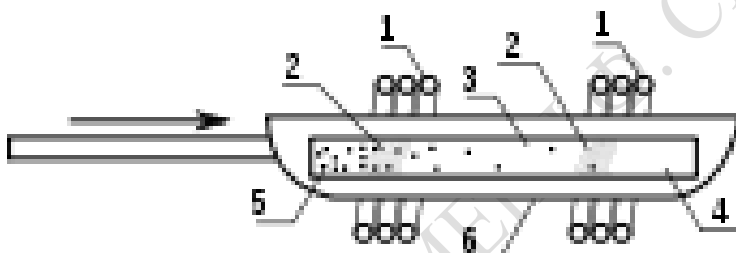


Рисунок 10.2 – Схема устройства для зонной плавки:

- 1 – индукционные катушки; 2 – расплавленные зоны;
3 – очищенный германий; 4 – сверхчистый германий; 5 – германий с повышенным содержанием примесей; 6 – графитовая лодочка

Лодочку помещают в горизонтальную трубу, у которой один конец может быть запаян или через него подают инертный газ. Если он запаян, то другой конец трубы соединен с вакуумной установкой. Один конец образца расплавляется, затем расплавленная зона начинает двигаться вдоль слитка. Длина расплавленной зоны зависит от длины слитка и составляет несколько сантиметров. Вещество плавится либо индукционными токами, либо теплопередачей в печи сопротивления. Скорость движения составляет, как правило, от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в час. Движение может осуществляться либо за счет вытягивания лодочки через неподвижную печь, либо смещением зоны нагрева. Иногда для повышения эффективности увеличивают число проходов зоны или число зон.

Достоинствами зонной плавки являются простота аппаратного оформления, сравнительно невысокие температуры проведения процесса (по сравнению с ректификацией) и высокая эффективность очистки.

Таким путем, например, очищают германий до содержания примесей порядка 10^{-8} %. С каждым годом все большее число веществ, предназначенных для самых ответственных целей, проходит очистку методом зонной плавки.

Примеры применения: получение особо чистых веществ с содержанием примесей $10^{-7} \div 10^{-9}$ % (металлы Ge, Bi, Te, полупроводники GaP, InAs), лабораторная очистка различных соединений (бензойная к-та, нафталин), выращивание монокристаллов (Si, BeO, сапфир, корунд), концентрирование микропримесей в химическом анализе, исследование диаграмм состояния. Наиболее целесообразно зонную плавку использовать для глубокой очистки веществ, предварительно очищенных другими кристаллизационными методами до концентраций примесей приблизительно 1 %.

Метод обладает рядом недостатков, основной из которых – невозможность масштабирования, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии примеси. Поэтому метод применяется для конечной стадии очистки при получении особо чистых веществ. Максимальные габариты лодочки: длина 50 см, толщина $2 \div 3$ см, длина расплавленной зоны 5 см.

Существуют модификации метода зонной плавки. Для химически активных в расплавленном состоянии веществ, таких как кремний, или если очищаемое вещество имеет высокую температуру плавления (> 1500 °C), применяют *бестигельную зонную плавку*. Суть метода заключается в том, что расплавленная зона удерживается между твердыми участками слитка силами поверхностного натяжения. Такой процесс проводится в вакууме или атмосфере защитных газов. При плавке в вакууме происходит испарение примесей из расплава, что позволяет эффективно очищать образец от кислорода. Кристаллы, выращенные методом зонной плавки, имеют содержание кислорода ниже, чем кристаллы, выращенные методом Чохральского, однако уступают по однородности свойств и числу структурных дефектов.

10.3.3 Метод Чохральского

Метод Чохральского (или метод вытягивания из расплава), разработанный в 1918 г., – один из наиболее широко используемых промышленных методов получения полупроводниковых и других монокристаллов. Он обеспечивает высокое структурное совершенство получаемых монокристаллов. Схема метода показана на рисунке 10.3.

Исходный материал (шихту) загружают в тугоплавкий тигель и нагревают до расплавленного состояния. Затем затравочный кристалл в виде

тонкого стержня диаметром в несколько миллиметров устанавливают в охлаждаемый кристаллодержатель и погружают в расплав. Столбик расплава, осуществляющий связь растущего кристалла с расплавом, поддерживается силой поверхностного натяжения и формирует мениск между поверхностью расплава и растущим кристаллом. При этом граница расплав-кристалл, т. е. фронт кристаллизации, оказывается расположенной над поверхностью расплава. Высота расположения границы раздела зависит от степени перегрева расплава и условий теплоотвода от затравки. После частичного оплавления торца затравки ее вместе с растущим на ней кристаллом вытягивают из расплава. В результате теплоотвода через затравку на ней начинается ориентационная кристаллизация. Диаметр растущего кристалла регулируют путем подбора скорости вытягивания и температуры расплава. В процессе вытягивания кристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации.

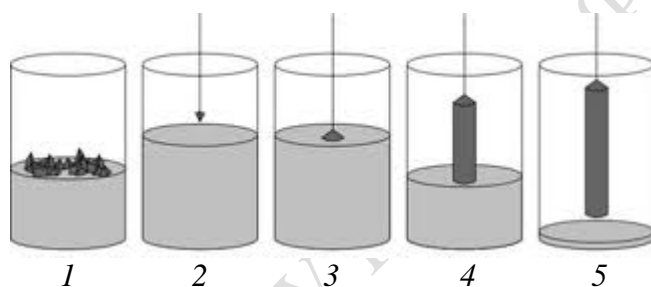


Рисунок 10.3 – Схема процесса выращивания монокристалла методом Чохральского: 1 – плавление поликристалла, легирование; 2 – опускание штока; 3 – начало роста монокристалла; 4 – вытягивание монокристалла из расплава; 5 – готовый монокристалл с остатками расплава

Преимущество метода вытягивания из расплава, по сравнению с другими методами, заключается в том, что кристалл растет в свободном пространстве без контакта со стенками тигля, при этом достаточно легко можно менять диаметр растущего кристалла и визуально контролировать рост. Методами вытягивания из расплава выращивают большинство полупроводниковых (кремний, арсенид галлия, фосфид и арсенид индия и др.) и диэлектрических материалов, синтетических кристаллов драгоценных камней. Технологические особенности проведения процесса определяются свойствами выращиваемого материала и требованиями, как по геометрическим параметрам, так и по физико-химическим свойствам, предъявляемым к монокристаллу.

Для выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений, содержащих в своем составе легколетучие компоненты, используют

метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава. В этом случае кристаллизуемый расплав находится под слоем легкоплавкого флюса, плотность которого меньше плотности расплава. Тигель с расплавом и флюсом помещают в рабочую камеру, в которой создают давление инертного газа на 50–100 % превышающее давление пара летучего компонента.

В общем случае выращивание монокристаллов полупроводников методом Чохральского можно проводить как в вакууме, так и в атмосфере инертного газа, находящегося под различным давлением. Выращивание монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений методом жидкостной герметизации проводят под высоким давлением инертного газа (10 МПа). Метод Чохральского может осуществляться как в контейнерном, так и в бесконтейнерном вариантах.

Низкоградиентный метод Чохральского разработан для выращивания кристаллов смешанных оксидов вольфрама и молибдена и сцинтилляционных кристаллов, например, германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. В этом методе длинный тигель с расплавом помещают в печь сопротивления, имеющую, как правило, не менее трех зон с независимыми контурами регулирования температуры. Поскольку визуальное наблюдение за процессом в данной конфигурации невозможно и снижение градиентов при росте кристаллов сопровождается снижением динамической устойчивости процесса, то неотъемлемой частью низкоградиентного метода Чохральского является автоматический весовой контроль поперечного сечения.

Наиболее существенным недостатком метода Чохральского является значительная химическая неоднородность выращиваемых кристаллов, выражающаяся в монотонном изменении состава последовательных слоев кристалла вдоль направления роста.

10.3.4 Метод вертикальной направленной кристаллизации

Метод вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) создан в 1924 г. И. В. Обреимовым и Л. В. Шубниковым. Выращивание монокристаллов осуществляется в вертикальном неподвижном трубчатом контейнере цилиндрической формы, охлаждаемом снизу струей сжатого воздуха. Для обеспечения монокристаллического роста дно контейнера выполняется в виде конуса с острой вершиной, что создает условия для конкурентного роста, когда из множества зарождающихся в самом начале процесса кристалликов «выживает» лишь один, наиболее быстро растущий кристалл. Именно его кристаллографическая ориентировка определяет ориентировку выращиваемого монокристалла. Скорость перемещения вверх границы раздела фаз регулируется интенсивностью

охлаждения нижней части контейнера, цилиндрическая форма которого обеспечивает постоянство поперечного сечения растущего кристалла.

В 1925 г. американский исследователь П. Бриджмен внес существенные конструктивные изменения в описанный выше метод ВНК. Вместо струи сжатого воздуха используется иная система охлаждения цилиндрического контейнера с расплавом (рисунок 10.4). В вертикальном варианте *метода Бриджмена* контейнер подвижен: по мере роста кристалла контейнер опускается вниз и постепенно выходит наружу из нагретой печи, охлаждаясь окружающим воздухом (без принудительного обдува). Помимо устранения операции обдува контейнера новый метод выгодно отличается от своего предшественника также возможностью управлять скоростью кристаллизации, которая приблизительно соответствует скорости опускания контейнера с расплавом, тогда как в предыдущем методе управление скоростью кристаллизации весьма затруднено.

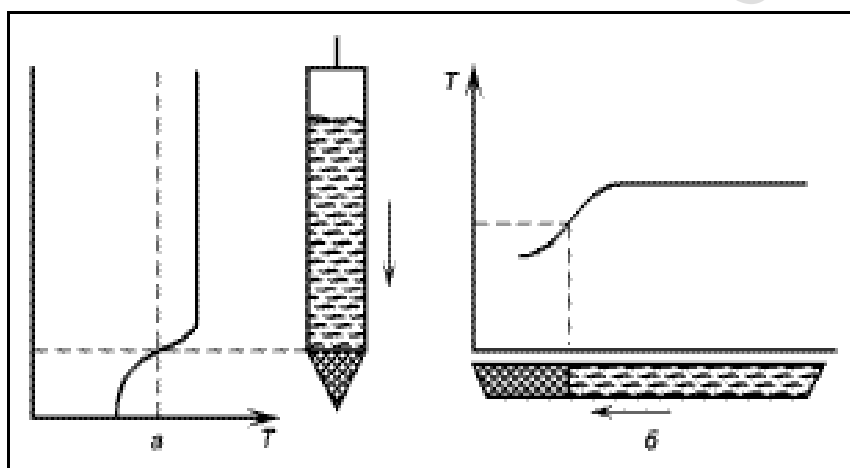


Рисунок 10.4 – Схема выращивания кристаллов методом нормальной направленной кристаллизации расплавов: *а* – вертикальная модификация (метод Бриджмена); *б* – горизонтальная модификация

Д. Стокбаргер в 1937 г. внес новые конструктивные изменения в процесс ВНК. В *методе Стокбаргера* единый спиралеобразный нагреватель электросопротивления разделен на две отдельные секции, питаемые автономно и позволяющие обеспечивать заданный температурный профиль в печи (рисунок 10.5). Между этими секциями помещается специальная кольцообразная диафрагма, предназначенная для обеспечения резкого перепада температур в зоне кристаллизации. В начальный период процесса ВНК контейнер располагается в верхней (горячей) камере, и после расплавления шихты он постепенно опускается с заданной скоростью через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру. В некоторых более поздних модификациях метода ВНК в подвижном трубчатом

контейнере в процессе выращивания кристалла используется знакопеременное вращение контейнера вокруг вертикальной оси, что способствует перемешиванию расплава и улучшению гидродинамических условий процесса. Существенные недостатки метода: невозможность непосредственного наблюдения за формой и положением фронта кристаллизации, наличие произвольной кристаллографической ориентировки выращиваемых монокристаллов.

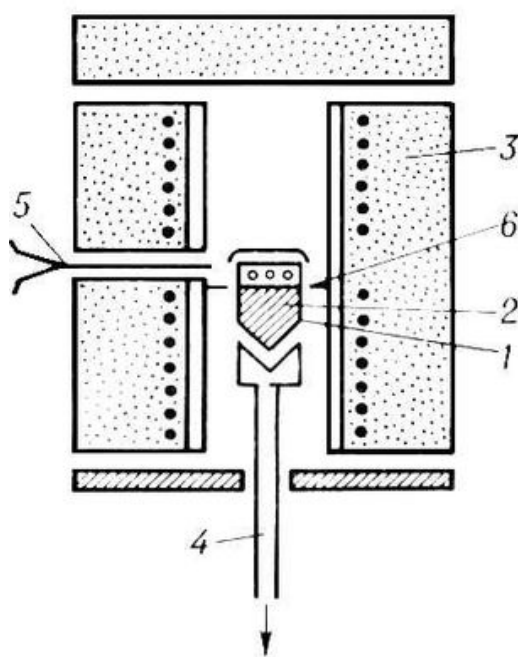


Рисунок 10.5 – Схема аппарата для выращивания монокристаллов по методу Стокбаргера: 1 – тигель с расплавом; 2 – кристалл; 3 – печь; 4 – холодильник; 5 – термопара; 6 – диафрагма

Серьезным недостатком этой группы методов выращивания является непосредственный контакт кристалла со стенками контейнера: при практически неизбежном различии коэффициентов термического расширения материалов кристалла и контейнера в кристалле могут возникать значительные внутренние напряжения. Широкое распространение метод ВНК получил благодаря простоте проведения процесса, возможности поддержания постоянного градиента температуры на фронте кристаллизации, высокой производительности. Методом ВНК в трубчатом контейнере сложно выращивать кристаллы большого диаметра (более 150÷200 мм). Между тем, при использовании кристаллов в качестве оптических элементов лазерных систем и других оптических приборов, например, для призм спектрографов, размеры этих кристаллов оказываются недостаточными.

10.3.5 Метод горизонтальной направленной кристаллизации

Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) разработан в Институте кристаллографии РАН. Благодаря своим достоинствам метод ГНК получил широкое распространение при получении тугоплавких монокристаллических материалов, применяемых не только в радиоэлектронике и электронной технике, но и в акустоэлектронике и в ювелирной промышленности. К достоинствам этого метода можно отнести его относительную техническую и технологическую простоту. Этот метод обеспечивает возможность выращивать монокристаллы большого сечения. Для данного метода выращивания характерно эффективное удаление примесей, чему способствует не только весьма высокая температура расплава, но и хорошо развитая поверхность расплава при небольшой величине отношения глубины лодочки к ее ширине – в отличие от метода Чохральского. Особенностью метода ГНК является также возможность проведения многократной перекристаллизации материала, что способствует глубокой очистке кристаллизующего вещества и позволяет значительно снизить требования к чистоте исходных шихтовых материалов. Наличие открытой поверхности расплава позволяет вводить в него активирующую примесь на любом этапе выращивания кристалла.

10.4 Легирование полупроводников

Легирование – добавление в состав материалов примесей для изменения (улучшения) его физических и химических свойств. Легирование является обобщающим понятием ряда технологических процедур, различают объёмное (металлургическое) и поверхностное (ионное, диффузное и др.) легирование. В разных отраслях применяются разные технологии легирования. При изготовлении полупроводниковых приборов под легированием понимается внесение небольших количеств примесей или структурных дефектов с целью контролируемого изменения электрических свойств полупроводника, в частности, его типа проводимости. Самыми распространёнными легирующими примесями для кремния являются фосфор Р и мышьяк As (позволяют получить *n*-тип проводимости) и бор В (*p*-тип). Легирование может осуществляться как в процессе выращивания монокристалла, так и на последующих стадиях обработки.

В настоящее время легирование производят тремя основными технологическими способами: диффузией, лазерным легированием и ионной имплантацией.

Термодиффузия, или термическая диффузия примесей (ТДП), является самым простым способом легирования полупроводников. Термодиффузия включает следующие этапы: осаждение легирующего материала, термообработка (отжиг) для внедрения примеси в легируемый материал, удаление легирующего материала.

Возможны три механизма осуществления диффузии легирующего элемента: обмен местами из одного равновесного состояния в другое; движение по вакансиям; движение по межузлиям.

Диффузионное введение примеси используется при создании структур с p – n -переходами. Профиль распределения концентрации примеси при диффузии имеет вид плавной кривой, характер которой определяется: температурой и временем проведения процесса, толщиной слоя, из которого осуществляется диффузия, концентрацией и формой нахождения примеси в источнике, а также её электрическим зарядом и возможностью взаимодействия с сопутствующими примесями и дефектами. Из-за малых коэффициентов диффузии диффузионное легирование полупроводников обычно проводят при высоких температурах (для Si при $1100\div 1350$ °C) и в течение длительного времени. Оно, как правило, сопровождается генерацией значительного количества дефектов, в частности дислокаций. Методом диффузии трудно получить тонкие легированные слои и резкие p – n -переходы.

Основные недостатки метода ТДП:

- невозможность использования легирующих материалов в чистом виде (P – взрывоопасен, As, Sb – ядовиты), используются их производные;
- для увеличения скорости процесса его приходится проводить при высоких температурах, что приводит к перераспределению ранее внедренных примесей;
- изотропность процесса приводит к боковой диффузии, что недопустимо в субмикронной технологии;
- использование многих материалов в качестве диффузанта по разным причинам ограничено;
- максимальная концентрация примеси находится на поверхности подложки.

Лазерное легирование заключается в насыщении материала легирующими элементами посредством диффузии предварительно нанесенного слоя под воздействием лазерного пучка. При этом достигается высокая концентрация легирующих компонентов в поверхностных слоях материалов. Лазерное легирование позволяет осуществить локальный нагрев участка образца, а также относительно просто производить регулировку температуры. По способу подвода лазерного излучения различают две схемы: прямую и обратную. В прямой схеме лазерный луч попадает на легируемую поверхность, в обратной схеме подложку облучают с обратной

стороны. При использовании обратной схемы энергия квантов излучения должна быть меньше, чем ширина запрещенной зоны полупроводника, иначе излучение будет поглощаться подложкой.

Недостатком данного способа является то, что легирование полупроводников осуществляют при больших интенсивностях лазерного излучения из-за необходимости локального нагрева поверхности полупроводника в области контакта с материалом примеси. Необходимость предварительного подогрева полупроводниковых подложек до $500\div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и специфические процессы протекания диффузии примеси приводят к появлению механических напряжений, которые в ряде случаев достаточны для образования трещин на всю глубину легированного слоя.

Ионная имплантация – процесс внедрения примесей в подложку путем бомбардировки ее поверхности ионами примесей.

Идея использования ионного пучка для легирования полупроводников (в частности, Si) достаточно проста. Разогнанные электрическим полем, обладающие значительной энергией, ионы элементов, используемых обычно для создания примесной проводимости, внедряясь в кристалл полупроводника, занимают в его решетке положение атомов замещения и создают соответствующий тип проводимости. Ионно-лучевая установка состоит из нескольких основных блоков (рисунок 10.6): ионного источника, магнитного масс-анализатора (сепаратора) и камеры с кремниевой пластиной-мишенью.

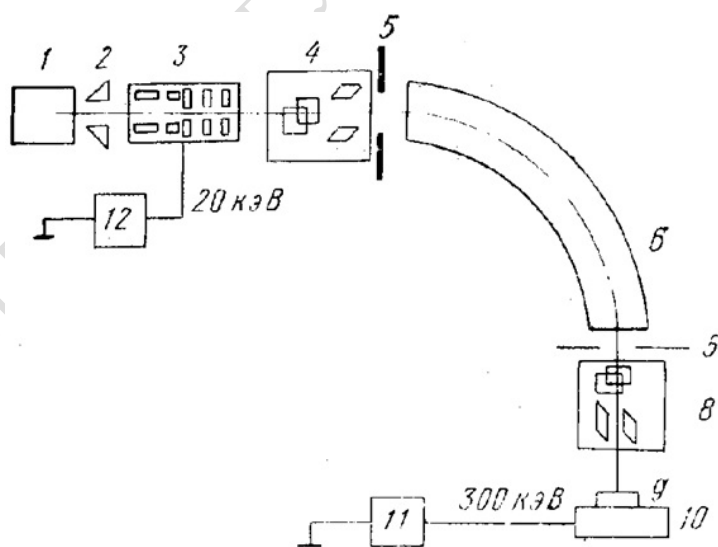


Рисунок 10.6 – Схема установки ионного легирования:

- 1 – ионный источник; 2 – вытягивающий электрод; 3 – фокусирующая система с ускорителем; 4 – система коррекции электронного пучка;
- 5, 7 – диафрагмы для пропускания сфокусированного пучка;
- 6 – электромагнитный сепаратор; 8 – система электромагнитного сканирования пучка ионов; 9 – облучаемый образец; 10 – держатель;
- 11 – высоковольтный ускоритель; 12 – предварительный ускоритель

Ионный источник представляет собой вакуумную камеру. В ней осуществляют ионизацию паров легирующей примеси путем бомбардировки электронами, эмитируемыми термокатодом. Положительные ионы извлекаются из области их образования с помощью отрицательно заряженного пустотелого зонда, фокусируются в пучок диаметром до 1 см электростатическими линзами и ускоряются напряжением $20\div 300$ кВ, подаваемым на ускоряющий электрод. Пучок ускоренных ионов попадает в магнитное поле масс-анализатора, в котором ионы с разными массами будут двигаться по разным траекториям. Если в первоначальном пучке кроме ионов основной легирующей примеси присутствовали ионы посторонних примесей, то вследствие распределения по массам, происходящего в масс-анализаторе, ионы основной примеси будут собраны в отдельный пучок, в котором присутствие других примесей исключено. Выделенный по массе пучок ионов проходит через апертурную диафрагму и направляется в приемную камеру, где располагаются подложки. Распределение ионов по массам обеспечивает исключительно высокую чистоту внедряемой примеси.

Ионное легирование по сравнению с методом диффузии имеет ряд преимуществ: позволяет в более широких пределах и с большей точностью варьировать величину поверхностной концентрации примесей; вести процесс при более низких температурах; допускает существенно больший выбор легирующих примесей; позволяет получать разнообразные по форме примесные распределения с четкими границами областей легирования; обеспечивает большую чистоту внедряемых примесей и возможность локального легирования (либо узким ионным пучком, либо с помощью защитных масок).

ГЛАВА 11

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В отраслях промышленности, производящих электронные, в том числе микроэлектронные устройства, используют разнообразные технологические процессы, в которых исходные материалы и полуфабрикаты преобразуются в сложные изделия, выполняющие различные радио-, опто- или акустоэлектрические функции. При изготовлении всех видов полупроводниковых приборов и интегральных микросхем в том или ином объеме используется технологический процесс нанесения тонких пленок в вакууме – *тонкопленочная технология*. Ниже представлены основные методы получения тонких пленок, их схемы работы, а также достоинства и недостатки этих методов.

11.1 Термовакuumное напыление

Термовакuumный метод получения тонких пленок основан на нагреве в вакууме вещества до его активного испарения и конденсации испаренных атомов на поверхности подложки.

Сущность метода термовакuumного напыления можно пояснить с помощью упрощенной схемы установки, представленной на рисунок 11.1.

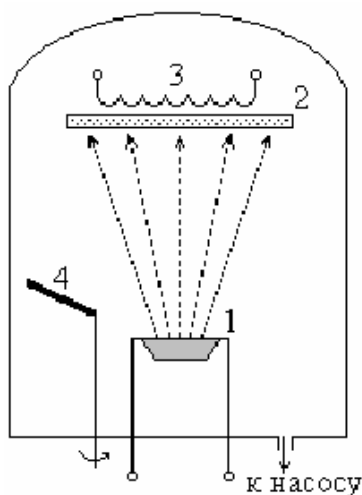


Рисунок 11.1 – Схема установки термовакuumного напыления:

1 – испаритель; 2 – подложка; 3 – нагреватель; 4 – заслонка

Вещество, подлежащее напылению, помещают в устройство нагрева (испаритель) 1, где оно при достаточно высокой температуре интенсивно

испаряется. В вакууме, который создается внутри камеры специальными насосами, молекулы испаренного вещества свободно и быстро распространяются в окружающее пространство, достигая, в частности, поверхности подложки 2. Если температура подложки не превышает критического значения, происходит конденсация вещества на подложке, т. е. рост пленки. На начальном этапе испарения во избежание загрязнения пленки за счет примесей, адсорбированных поверхностью испаряемого вещества, а также для вывода испарителя на рабочую температуру используется заслонка 4, временно перекрывающая поток вещества на подложку. В зависимости от функционального назначения пленки в процессе осаждения контролируется время напыления, толщина, электрическое сопротивление или какой-либо другой параметр. При достижении заданного значения параметра заслонка вновь перекрывает поток вещества – и процесс роста пленки прекращается. Нагрев подложки с помощью нагревателя 3 перед напылением способствует десорбции адсорбированных на ее поверхности атомов, а в процессе осаждения создает условия для улучшения структуры растущей пленки. Непрерывно работающая система откачки поддерживает вакуум порядка 10^{-4} Па.

Разогрев испаряемого вещества до температур, при которых оно интенсивно испаряется, осуществляют электронным или лазерным лучом, СВЧ-излучением, с помощью резистивных подогревателей (путем непосредственного пропускания электрического тока через образец из нужного вещества или теплопередачей от нагретой спирали). В целом метод отличается большим разнообразием как по способам разогрева испаряемого вещества, так и по конструкциям испарителей.

Если требуется получить пленку из многокомпонентного вещества, то используют несколько испарителей. Поскольку скорости испарения у различных компонентов разные, то обеспечить воспроизводимость химического состава получаемых многокомпонентных пленок довольно сложно. Поэтому метод термовакuumного напыления используют в основном для чистых металлов.

Весь процесс термовакuumного напыления можно разбить на три стадии: испарение атомов вещества, перенос их к подложке и конденсация. Испарение вещества с поверхности имеет место, вообще говоря, при любой температуре, отличной от абсолютного нуля. Если допустить, что процесс испарения молекул (атомов) вещества протекает в камере, стенки которой достаточно сильно нагреты и не конденсируют пар (отражают молекулы), то процесс испарения становится равновесным, то есть число молекул, покидающих поверхность вещества, равно числу молекул, возвращающихся в вещество. Давление пара, соответствующее

равновесному состоянию системы, называется давлением насыщенного пара, или его упругостью.

Практика показывает, что процесс осаждения пленок на подложку происходит с приемлемой для производства скоростью, если давление насыщенного пара (p_n) примерно равно 1,3 Па. Температура вещества, при которой $p_n = 1,3$ Па, называют условной температурой $T_{\text{усл}}$. Для некоторых веществ условная температура выше температуры плавления $T_{\text{пл}}$, для некоторых – ниже. Если $T_{\text{усл}} < T_{\text{пл}}$, то это вещество можно интенсивно испарять из твердой фазы (возгонкой). В противном случае испарение осуществляют из жидкой фазы. Зависимости давления насыщенного пара от температуры для всех веществ, используемых для напыления тонких пленок, представлены в различных справочниках в форме подробных таблиц или графиков.

Вторая стадия процесса напыления тонких пленок – перенос молекул вещества от испарителя к подложке. Если обеспечить прямолинейное и направленное движение молекул к подложке, то можно получить высокий коэффициент использования материала, что особенно важно при осаждении дорогостоящих материалов. При прочих равных условиях это повышает также и скорость роста пленки на подложке. По мере испарения вещества интенсивность потока и диаграмма направленности для большинства типов испарителей постепенно меняются. В этих условиях последовательная обработка неподвижных подложек приводит к разбросу в значениях параметров пленки в пределах партии, обработанной за один вакуумный цикл. Для повышения воспроизводимости подложки устанавливаются на вращающийся диск-карусель. При вращении карусели подложки поочередно и многократно проходят над испарителем, за счет чего нивелируются условия осаждения для каждой подложки и устраняется влияние временной нестабильности испарителя.

Третьей стадией процесса напыления тонких пленок является стадия конденсации атомов и молекул вещества на поверхности подложки. Эту стадию условно можно разбить на два этапа: начальный этап – от момента адсорбции первых атомов (молекул) на подложку до момента образования сплошного покрытия, и завершающий этап, на котором происходит гомогенный рост пленки до заданной толщины.

К достоинствам метода осаждения тонких пленок термическим испарением относятся высокая чистота осаждаемого материала (процесс проводится при высоком и сверхвысоком вакууме), универсальность (наносит пленки металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков) и относительная простота реализации. Ограничениями метода являются нерегулируемая скорость осаждения, низкая, непостоянная и нерегулируемая энергия осаждаемых частиц.

11.2 Ионно-плазменные методы получения тонких пленок

Ионно-плазменные методы получили широкое распространение в технологии электронных приборов благодаря своей универсальности и ряду преимуществ по сравнению с другими технологическими методами. Универсальность определяется тем, что с их помощью можно осуществлять различные технологические операции: формировать тонкие пленки на поверхности подложки, травить поверхность подложки с целью создания на ней заданного рисунка интегральной микросхемы, осуществлять очистку поверхности. К преимуществу ионно-плазменных методов относится высокая управляемость процессом; возможность получения пленок тугоплавких материалов, а также химических соединений и сплавов заданного состава; лучшая адгезия пленок к поверхности и т. д.

Суть методов ионно-плазменного напыления тонких пленок заключается в обработке поверхности мишени из нужного вещества ионами и выбивании атомов (молекул) из мишени. Энергия ионов при этом составляет величину порядка сотен и тысяч электрон-вольт. Образующийся атомный поток направляется на подложку, где происходит конденсация вещества и формируется пленка. Различают ионно-лучевое распыление, осуществляемое бомбардировкой мишени пучком ускоренных ионов, сформированным в автономном ионном источнике, и собственно ионно-плазменное распыление, при котором мишень является одним из электродов в газоразрядной камере и ее бомбардировка осуществляется ионами, образующимися в результате газового разряда.

Для распыления мишени используют ионы инертных газов (обычно аргон высокой чистоты). Источником ионов служит либо самостоятельный тлеющий разряд, либо плазма несамостоятельного разряда (дугового или высокочастотного).

В настоящее время в производстве применяют различные процессы распыления, отличающиеся:

- характером питающего напряжения (постоянное, переменное, высокочастотное);
- способом возбуждения и поддержания разряда (автоэлектронная эмиссия, термоэмиссия, магнитное поле, электрическое высокочастотное поле);
- количеством электродов в газоразрядной камере (двухэлектродные, трехэлектродные и многоэлектродные системы).

Рассмотрим наиболее широко используемые ионно-плазменные методы получения тонких пленок.

11.2.1 Катодное распыление

Конструкция установки для катодного распыления, изображенной на рисунке 11.2, состоит из газоразрядной камеры 1, в которую вводится рабочий газ (обычно аргон) под давлением $1 \div 10$ Па; катода 2, выполняющего функцию распыляемой мишени; анода 3 и закрепленной на ней подложки 4. Между анодом и катодом подается постоянное напряжение величиной несколько киловольт, обеспечивающее создание в межэлектродном пространстве электрического поля напряженностью порядка $0,5$ кВ/см. Анод заземлен, а отрицательное напряжение к катоду подается через изолятор 5. Чтобы исключить загрязнение стеклянного колпака камеры, вблизи катода закрепляют экран 6. Чтобы исключить загрязнение стеклянного колпака камеры, вблизи катода закрепляют экран 6.

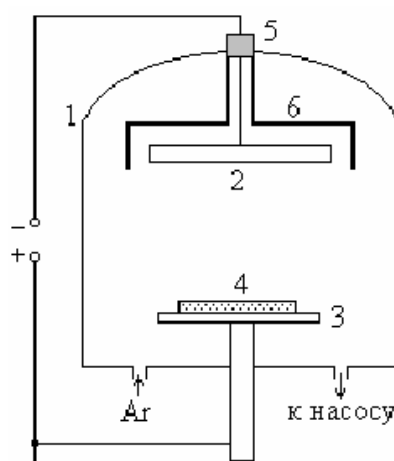


Рисунок 11.2 – Схема установки для катодного распыления:
1 – камера, 2 – катод, 3 – анод, 4 – подложка, 5 – изолятор, 6 – экран

Электрическое поле, существующее между катодом и анодом, ускоряет электроны, образующиеся в межэлектродном пространстве в результате фотоэмиссии из катода, автоэлектронной (полевой) эмиссии, воздействия космического излучения или других причин. Если энергия электронов превышает энергию ионизации молекул рабочего газа, то в результате столкновения электронов с молекулами газа возникает газовый разряд, т. е. образуется газоразрядная плазма. Для того чтобы электрон мог набрать необходимую для ионизации газа энергию, ему требуется обеспечить минимально необходимую длину свободного пробега. Только при этом условии электрон, двигаясь без столкновений, способен увеличить свою энергию до нужной величины.

Однако если длина свободного пробега электронов становится сравнимой с расстоянием между катодом и анодом, то основная часть электронов будет пролетать межэлектродное пространство без столкновений

с молекулами рабочего газа. Газоразрядная плазма погаснет. Эти два фактора и определяют нижний и верхний пределы давлений газа в камере.

Образующаяся в результате газового разряда плазма состоит из электронов, ионов и нейтральных молекул рабочего газа. Ионы под воздействием электрического поля ускоряются и бомбардируют катод-мишень. Если энергия ионов превышает энергию связи атомов мишени, то происходит ее распыление. Кроме выбивания атомов с поверхности мишени, ионы способны выбить из нее вторичные электроны (вторичная электронная эмиссия). Эти вторичные электроны ускоряются и ионизируют молекулы рабочего газа; образующиеся при этом ионы бомбардируют мишень, вызывая вторичную электронную эмиссию, и процесс повторяется. Таким образом, газовый разряд поддерживает сам себя и поэтому называется *самостоятельным тлеющим разрядом*.

С повышением тока, протекающего через газоразрядную плазму, увеличивается плотность ионного потока и интенсивность распыления мишени. При некоторой плотности потока, зависящей от условий охлаждения мишени, начинает проявляться термоэлектронная эмиссия. Ток в разряде возрастает, а сам разряд становится самостоятельным, приобретая характер дугового разряда. Для предотвращения перехода самостоятельного тлеющего разряда в дуговой высоковольтный источник питания должен иметь ограничения по мощности, а мишень интенсивно охлаждаться.

Для повышения чистоты получаемой на подложке пленки процесс ионно-плазменного распыления необходимо проводить при как можно меньшем давлении рабочего газа. Однако, как уже отмечалось ранее, понижение давления приводит к тому, что при большой длине свободного пробега электронов вероятность их столкновения с атомами рабочего газа становится ничтожно малой, и газовый разряд гаснет. Поэтому для поддержания разряда в камере и обеспечения распыления мишени при низких давлениях необходимы специальные меры.

Одним из вариантов решения проблемы является применение *трехэлектродной системы распыления*, изображенной на рисунке 11.3. Таким образом, в данной системе имеются три независимо управляемых электрода: термокатод, анод и распыляемая мишень, потенциал которой относительно термокатада составляет несколько киловольт.

По достижении в камере вакуума порядка 10^{-4} Па термокатод разогревают и в камеру через натекаТЕЛЬ подают инертный газ при давлении $0,05 \div 1$ Па. В результате термоэлектронной эмиссии с катода будут интенсивно испускаться электроны, ускоряющиеся вертикальным электрическим полем. При напряжении между термокатодом и анодом порядка 100 В возникает самостоятельный газовый разряд, в котором разрядный

ток достигает нескольких ампер. Мишень, имеющая отрицательный потенциал относительно катода, оттягивает на себя значительную часть ионов, образующихся в газовом разряде, и ускоряет их. В результате бомбардировки мишени ионами происходит ее распыление, и распыленные атомы осаждаются на подложке, формируя тонкую пленку. Такие трехэлектродные системы, в которых электрические цепи разряда и распыления разделены и управляются независимо друг от друга, обеспечивают гибкость управления процессом. Скорость осаждения составляет единицы нанометров в секунду, что в несколько раз превышает аналогичный показатель для двухэлектродной схемы катодного распыления.

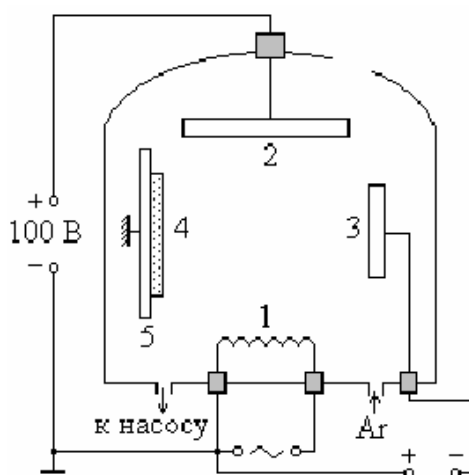


Рисунок 11.3 – Трехэлектродная система катодного распыления:

1 – термокатод; 2 – анод; 3 – мишень; 4 – подложка; 5 – подложкодержатель

Дальнейшее развитие трехэлектродных систем распыления привело к использованию автономных ионных источников. Ионный источник представляет собой газоразрядную камеру с термокатодом, в которую подается рабочий газ под давлением $\sim 0,5$ Па, что обеспечивает высокую концентрацию ионов. Газоразрядная камера отделена от камеры осаждения калиброванными отверстиями, благодаря чему обеспечивается перепад давлений, и давление в камере осаждения, где расположены мишень и подложка, составляет $\sim 0,015$ Па. Часть ионов поступает через отверстия в камеру осаждения, ускоряется и распыляет мишень. Такая конструкция позволяет увеличить скорость распыления мишени и повысить чистоту осаждаемых на подложке пленок.

11.2.2 Высокочастотное распыление

В рассмотренных выше методах получения тонких пленок используют постоянные напряжения, прикладываемые к электродам системы

распыления мишени. Это позволяет распылять мишени только из электропроводящих или полупроводниковых материалов. Если мишень выполнена из диэлектрика, то при ее бомбардировке положительно заряженными ионами на ней очень быстро будет накапливаться положительный заряд. Этот заряд создаст электрическое поле, которое будет тормозить бомбардирующие мишень ионы. Распыление мишени очень быстро прекратится.

Для распыления диэлектрической мишени необходимо между анодом и катодом-мишенью подавать переменное напряжение. В этом случае мишень поочередно будет обрабатываться потоками электронов и положительно заряженных ионов. При отрицательном потенциале на мишени будет происходить ее распыление ионами, а при положительном потенциале – нейтрализация заряда потоком электронов. Это в принципе позволяет распылять мишени из диэлектрических материалов, однако эффективность такого метода распыления будет зависеть от частоты приложенного напряжения.

Обычно используют переменное напряжение частотой 13,56 МГц, разрешенной для технологических установок, работающих в этом частотном диапазоне. Повышение эффективности при высокочастотном распылении объясняется следующим образом. Масса электронов значительно меньше массы ионов. Поэтому, обладая значительно большей подвижностью, электроны успевают следовать за быстроменяющимся полем, переходя с одного электрода на другой. Ионы, будучи гораздо менее подвижными, не успевают заметно перемещаться в межэлектродном пространстве, в результате чего там образуется объемный положительный заряд ионов. Кроме того, количество электронов, поступающих на мишень за полпериода, значительно превышает то количество, которое необходимо для нейтрализации заряда ионов на мишени. В результате на диэлектрической мишени скапливается отрицательный заряд электронов. Все это приводит к появлению в межэлектродном пространстве дополнительного электрического поля, которое способно ускорить часть ионов до больших энергий, что и увеличивает эффективность распыления мишени.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. В условиях высокочастотного разряда заряженные частицы (электроны и ионы) совершают колебательное движение с амплитудой, равной

$$A = \mu E_0 / \omega,$$

где μ – подвижность частицы, зависящая от давления газа;

E_0 – амплитуда напряженности переменного электрического поля;

ω – циклическая частота питающего напряжения.

Если расстояние между электродами превышает амплитуду A , то на электроды поступают только те частицы, которые находятся от электрода на расстоянии, не превышающем A . При этом существенно, что в средней части разряда электроны совершают осциллирующие движения, эффективно ионизируя газ, поэтому высокочастотный разряд может существовать при более низких давлениях, и надобность в сложной трехэлектродной системе отпадает.

Благодаря пониженному давлению в газоразрядной камере, высокочастотные системы с успехом используют для распыления не только диэлектрических мишеней, но и мишеней из металлов и полупроводников.

11.2.3 Реактивное распыление

При реактивном распылении в газоразрядную камеру наряду с рабочим газом (обычно аргоном) добавляют небольшое количество реакционного активного газа (кислорода, азота и др.), в результате чего на подложке образуется пленка из химического соединения, образованного атомами мишени и активного газа. Если, например, мишень изготовлена из алюминия, а в качестве активного газа используется кислород, то на подложке образуется пленка из оксида алюминия, если же в камеру добавляется азот, то образуется пленка из нитрида алюминия.

Кроме оксидных и нитридных пленок, данным способом можно получать карбидные и сульфидные пленки, добавляя в камеру соответственно метан CH_4 или пары серы. Для получения химического соединения необходимо строго определенное парциальное давление активного газа, зависящее от материала мишени. Поэтому чаще получают не химические соединения, а твердые растворы. На основе одной мишени из какого-либо металла и различных активных газов можно получать осаждаемые пленки с широкой гаммой свойств – от проводящих и низкоомных резистивных до высокоомных резистивных и диэлектрических.

Использовать реактивное распыление взамен непосредственного распыления мишени из химического соединения целесообразно тогда, когда коэффициент распыления данного химического соединения (оксида, нитрида и так далее) низкий, либо тогда, когда технологически трудно изготовить массивную мишень из этого соединения. Кроме того, реактивное распыление создает условия для гибкого управления свойствами пленок при создании многослойных структур (например, пленочных конденсаторов).

В общем случае процесс осаждения пленок при реактивном распылении обусловлен тремя механизмами, действующими параллельно:

- образованием химического соединения на поверхности мишени и его распылением;
- образованием химического соединения в пролетном пространстве «мишень-подложка» и осаждением его на подложку;
- взаимодействием осажденных на подложке атомов мишени с атомами активного газа.

В условиях невысокого давления газа в камере вероятность второго механизма весьма мала, и его вклад в общий процесс формирования пленки на подложке незначителен. Что касается соотношения вкладов первого и второго механизмов, то это зависит от условий распыления, а именно, от вида материала мишени и вида активного газа, от общего давления газовой смеси в камере и от парциального давления активного газа; от расстояния между мишенью и подложкой. На практике часто уменьшение давления парциального газа при прочих равных условиях увеличивает вероятность образования соединения непосредственно на подложке. В большинстве случаев необходимые реакции полностью протекают при содержании активного газа в газовой смеси (аргон + активный газ) порядка единиц процентов.

11.2.4 Магнетронное распыление

Стремление снизить давление рабочего газа в камере и увеличить скорость распыления мишеней привело к созданию метода магнетронного распыления. Один из возможных вариантов схем магнетронного распылителя представлен на рисунке 11.4. Цифрами обозначены: 1 – мишень, одновременно являющаяся катодом распылительной системы; 2 – постоянный магнит, создающий магнитное поле, силовые линии которого параллельны поверхности мишени; 3 – кольцевой анод. Выше анода располагается подложка (на рисунке не показана), на которой формируется пленка из материала мишени.

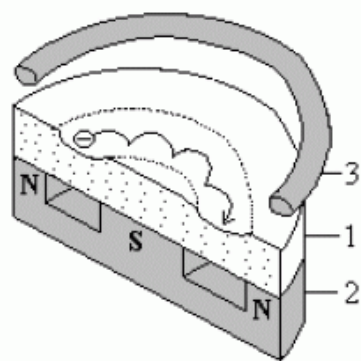


Рисунок 11.4 – Схема установки для магнетронного распыления

Отличительной особенностью магнетронного распылителя является наличие двух скрещенных полей – электрического и магнитного. Если из мишени-катода будет испускаться электрон (за счет вторичной электронной эмиссии), то траектория его движения будет определяться действием на него этих полей. Под воздействием электрического поля электрон начнет двигаться к аноду. Действие магнитного поля на движущийся заряд приведет к возникновению силы Лоренца, направленной перпендикулярно скорости. Суммарное действие этих сил приведет к тому, что в результате электрон будет двигаться параллельно поверхности мишени по сложной замкнутой траектории, близкой к циклоиде.

Важным здесь является то, что траектория движения замкнутая. Электрон будет двигаться по ней до тех пор, пока не произойдет несколько столкновений его с атомами рабочего газа, в результате чего произойдет их ионизация, а сам электрон, потеряв скорость, переместится за счет диффузии к аноду. Таким образом, замкнутый характер траектории движения электрона резко увеличивает вероятность его столкновения с атомами рабочего газа. Это означает, что газоразрядная плазма может образовываться при значительно более низких давлениях, чем в методе катодного распыления. Значит, и пленки, полученные методом магнетронного распыления, будут более чистыми. Другое важное преимущество магнетронных систем обусловлено тем, что ионизация газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени. Газоразрядная плазма локализована вблизи мишени, а не «размазана» в межэлектродном пространстве, как в методе катодного распыления. В результате резко возрастает интенсивность бомбардировки мишени ионами рабочего газа, тем самым увеличивается скорость распыления мишени и, как следствие, скорость роста пленки на подложке (скорость достигает несколько десятков нм/с). Наличие магнитного поля не дает электронам, обладающим высокой скоростью, долететь до подложки, не столкнувшись с атомами рабочего газа. Поэтому подложка не нагревается вследствие бомбардировки ее вторичными электронами. Основным источником нагрева подложки является энергия, выделяемая при торможении и конденсации осаждаемых атомов вещества мишени, в результате чего температура подложки не превышает $100\div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это дает возможность напылять пленки на подложки из материалов с малой термостойкостью (например, полимерные материалы).

11.3 Ионно-лучевой метод получения тонких пленок

Тонкие пленки различных материалов можно наносить на подложку, распыляя материал мишени пучком ионов инертных газов. Схема установки ионно-лучевого распыления представлена на рисунок 11.5.

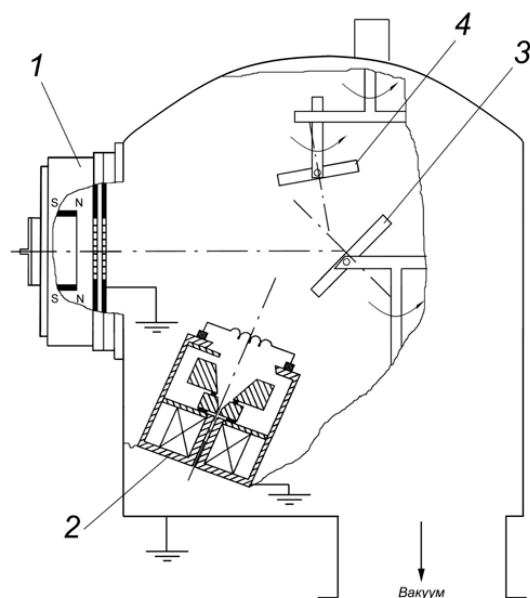


Рисунок 11.5 – Схема установки ионно-лучевого распыления

Установка содержит источник ионов 1 на основе двухкаскадного самостоятельного разряда с холодным полым катодом и модифицированный вариант источника ионов Кауфмана с открытым торцом 2. Источник ионов 1 служит для распыления пучком ионов аргона с энергией 0,8 кэВ и плотностью тока $0,3 \text{ мА/см}^2$ мишени 3 чистотой, не хуже 99,8 %. По направлению потока распыляемого материала установлены подложки, закрепленные на четырех позициях вращающегося держателя 4. Поток ионов аргона со средней энергией 80 эВ и плотностью тока $0,45 \text{ мА/см}^2$ из источника ионов 2 служит для очистки и активации поверхности рабочей подложки в течение 2 минут перед нанесением пленки. Источник ионов 2 во время нанесения пленки отключается, подача аргона через него прекращается, а термокатод используется для нагрева поверхности рабочей подложки.

Основные достоинства ионно-лучевого метода нанесения пленок по сравнению с методами ионно-плазменного распыления состоят в следующем:

- возможность нанесения пленок материалов сложного состава с сохранением компонентного состава мишени;
- малое рабочее давление в технологической камере, ограниченное лишь быстротой откачки вакуумной системы, а не условиями поддержания разряда;
- отсутствие электрических полей в области подложки, что особенно важно при нанесении диэлектрических пленок на подложки из проводящих материалов;

– возможность управления зарядами в осаждаемой диэлектрической пленке с помощью электронов, эмиттируемых катодом нейтрализации.

Ионно-лучевой метод наиболее эффективен для нанесения пленок многокомпонентных материалов, различных диэлектриков, магнитных материалов.

11.4 Методы молекулярной эпитаксии

Эпитаксией называется процесс роста слоев кристаллического материала, решетка которого определенным образом ориентирована относительно исходного кристалла-подложки, играющего роль затравки. Растущие слои ориентируются с некоторым соответствием по отношению к соприкасающейся атомарной плоскости, так как в этом случае свободная энергия будет минимальна. Рост пленки осуществляется при температурах, меньших температуры плавления. Если материалы подложки и наращиваемого слоя идентичны, то процесс называют *гомоэпитаксиальным*; если различны – *гетероэпитаксиальным*. Подложка и выращиваемый слой могут иметь различные типы проводимости. Это позволяет создавать *p–n*-переходы.

В настоящее время существуют два основных технологических метода эпитаксии, позволяющие формировать многослойные структуры со сверхтонкими слоями. Это молекулярно-лучевая и газофазная эпитаксия, в том числе с использованием металлоорганических соединений и гидридов.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), или молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ), проводится в вакууме и основана на взаимодействии нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической подложкой. Основными преимуществами метода являются: низкая температура процесса и высокая точность управления уровнем легирования. Снижение температуры процесса уменьшает диффузию примеси из подложки и автолегирование. Это позволяет получать качественные тонкие эпитаксиальные слои. Легирование при использовании данного метода является безынерционным (в отличие эпитаксии из газовой фазы), что позволяет получать сложные профили легирования.

МЛЭ заключается в осаждении испаренных элементарных компонентов на подогретую монокристаллическую подложку. Этот процесс иллюстрируется с помощью рисунков 11.6, на котором приведены основные элементы для получения соединения (GaAs).

Каждый нагреватель содержит тигель, являющийся источником одного из составных элементов пленки. Температура нагревателей подбирается таким образом, чтобы давление паров испаряемых материалов

было достаточным для формирования соответствующих молекулярных пучков. Испаряемое вещество с относительно высокой скоростью переносится на подложку в условиях вакуума. Нагреватели располагаются так, чтобы максимумы распределений интенсивности пучков пересекались на подложке.

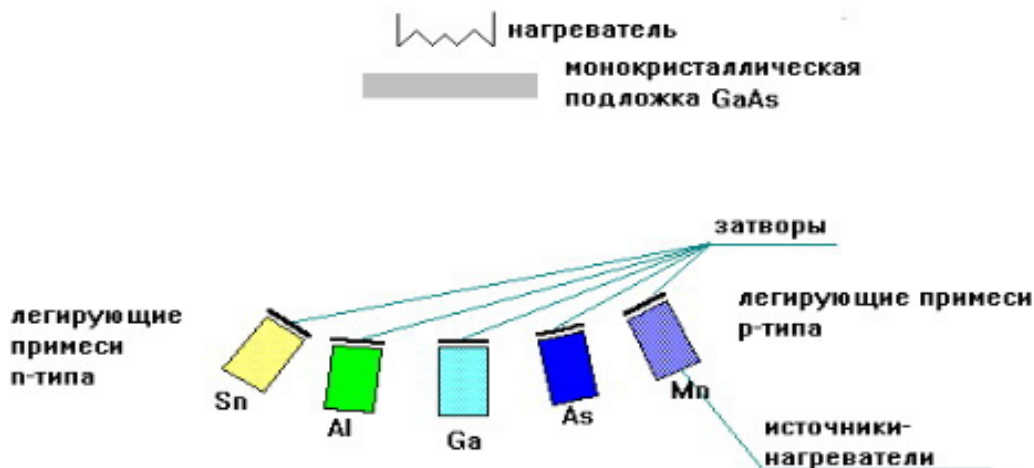


Рисунок 11.6 – Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии

Подбором температуры нагревателей и подложки получают пленки со сложным химическим составом. Дополнительное управление процессом наращивания осуществляется с помощью затворов (заслонок), расположенных между нагревателем и подложкой. Использование этих заслонок позволяет резко прерывать или возобновлять попадание любого из молекулярных пучков на подложку.

По своей сути, МЛЭ аналогична методу термического вакуумного напыления, однако позволяет осуществлять прецизионный контроль процесса и получаемой структуры. Процесс происходит в высоком вакууме, не ниже 10^{-8} Па. Благодаря этому распространение молекулярных пучков происходит по прямолинейным траекториям. Интенсивность испарения зависит от температуры нагревателей в испарительных ячейках.

С помощью заслонок можно практически мгновенно прекратить поступление вещества на подложку. Преимуществами такого метода являются:

- низкие скорости роста (~ 1 мкм/час), позволяющие менять состав и концентрацию примесей в пределах моноатомного слоя;
- сравнительно низкие температуры роста;
- возможность получения резких профилей распределения компонентов состава и легирующих примесей;
- совместимость с другими технологическими процессами;

– возможность диагностики свойств эпитаксиальных пленок.

Газофазная эпитаксия (ГФЭ) – получение эпитаксиальных слоев полупроводников путём осаждения из паро-газовой фазы. Наиболее часто применяется в технологии кремниевых, германиевых и арсенид-галлиевых полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Процесс проводится при атмосферном или пониженном давлении в специальных реакторах вертикального или горизонтального типа (рисунок 11.7). Реакция идёт на поверхности подложек (полупроводниковых пластин), нагретых до $750 \div 1200$ °С (в зависимости от способа осаждения, скорости процесса и давления в реакторе). Разогрев подложек осуществляется инфракрасным излучением, индукционным или резистивным способом. Понижение температуры процесса ниже предельной для данных конкретных условий осаждения ведет к формированию поликристаллического слоя. С другой стороны, оно дает возможность снизить ширину диффузионной переходной области между эпитаксиальным слоем и подложкой, наличие которой ухудшает характеристики получаемых приборов.

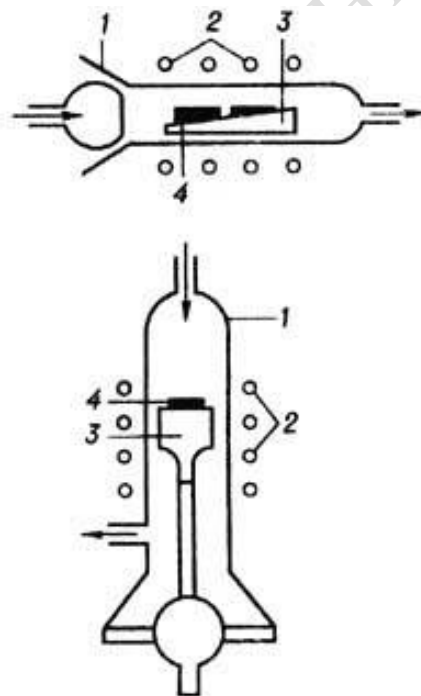
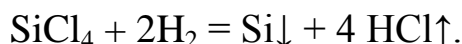


Рисунок 11.7 – Схемы горизонтальной (вверху) и вертикальной (внизу) реакторных камер для эпитаксии из газовой фазы хлоридным методом:

1 – реакторная камера; 2 – нагреватель; 3 – подставка для подложек;
4 – подложка

Для эпитаксии из газовой фазы используется установка, содержащая реактор, через который прокачивается смесь инертного газа-носителя

(как правило, водород) и газа-реагента. Подложки, на которые необходимо осадить пленку, нагревают до температуры, при которой газ-реагент разлагается, образуя в качестве твердого продукта атомы полупроводника, осаждающиеся на подложку. Например, для получения кремния в качестве газа реагента используют силан – тетрахлорид кремния (SiCl_4):



Реакция обратимая, и при повышении температуры и/или концентрации хлорида начинает идти в обратную сторону. Реакции восстановления трихлорсилана и дихлорсилана являются промежуточными в реакции водородного восстановления тетрахлорида кремния. Поэтому их применение в качестве источников кремния позволяет повысить технико-экономические показатели процесса. В то же время при выборе источника учитывают специфику применяемых веществ. Трихлорид и тетрахлорид кремния при комнатной температуре являются жидкими, а дихлорсилан – газообразным. Тетрахлорид кремния является менее опасным при хранении и транспортировке, поэтому трихлорсилан обычно используют при наличии его собственного производства.

Скорость роста слоя $\sim 0,1 \div 2,0$ мкм/мин в зависимости от источника кремния, температуры и давления. Она пропорциональна концентрации кремнийсодержащего компонента в парогазовой фазе.

Ограничения метода: невозможно наращивать эпитаксиальную плёнку на сапфировых подложках, поскольку хлористый водород при этих условиях травит сапфир.

Легирование эпитаксиальных слоёв осуществляется одновременно с их ростом реактивным способом (добавлением легирующей примеси в паро-газовую смесь).

11.5 Вакуумное лазерное напыление пленок

11.5.1 Лазерное распыление

Лазерное распыление – уникальный технологический процесс, позволяющий наносить на поверхность деталей обладающие специальными свойствами материалы (металлы, карбиды и т. п.), добиваясь, таким образом, восстановления геометрии, повышения поверхностной прочности, коррозионной устойчивости, снижения трения и прочих эффектов. В отличие от технологии, использующей тепло электрической дуги или сгорания смеси горючего и кислорода, лазерное напыление обеспечивает меньшее термическое воздействие и смешивание материала

подложки с напыляемым материалом при более прочном их скреплении. Схема лазерного распыления представлена на рисунке 11.8.

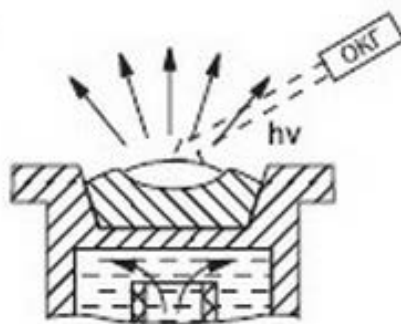


Рисунок 11.8 – Схема лазерного распыления

Глубина проникновения лазерного луча в поверхность мишени мала (приблизительно 10 нм). Это означает, что только тонкий поверхностный слой материала подвержен воздействию излучения, в то время как оставшаяся часть мишени остается незатронутой. Говоря о достоинствах лазерного испарения, можно отметить, что это один из наиболее быстрых методов получения тонкопленочных покрытий, он обеспечивает четко ориентированное направление распространения плазмы, наряду со стехиометрическим трансфером материала от мишени к подложке.

Методом лазерного испарения легко напыляются большинство металлов и их сплавов. Металлы с высокой температурой плавления (W, Mo, Ta, Nb и др.) требуют больших энергетических затрат, да и круг возможных способов испарения ограничен, поэтому способ лазерного испарения особенно эффективен при изготовлении пленок из этих металлов. Особенностью лазерного испарения может быть некоторая диссоциация соединений на основе селена, мышьяка, окислов железа (Fe_2O_3), кремния (SiO_2) и титана (TiO_2). Восполнение недостающего элемента можно обеспечить испарением из дополнительной мишени либо подбором параметров испарения и условий для конденсации.

Чтобы получить окислы в пленочном состоянии на подложке, распыление необходимо проводить в среде кислорода. При этом нужно учитывать, что поглощение остаточных газов при изготовлении пленок, как правило, приводит к ухудшению свойств пленок. У полупроводниковых пленок возникают необратимые изменения поверхности и вследствие этого – электрических свойств, у магнитных пленок возрастает величина коэрцитивной силы, уменьшается намагниченность насыщения. Отсюда возникают требования к величине вакуума и его качеству (отсутствие вредных легколетучих составляющих, например, углеводородов, в остаточной атмосфере).

Упрощенная схема лазерной напылительной установки изображена на рисунке 11.9. Основными деталями технологической оснастки являются мишени 3 и подложка 4, на поверхности которой конденсируется вещество, испаренное лазером.

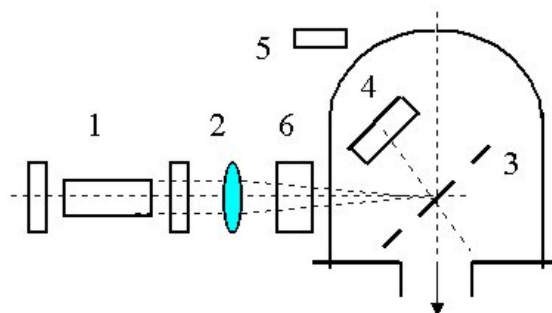


Рисунок 11.9 – Схема лазерной напылительной установки:

- 1 – лазер; 2 – фокусирующая линза; 3 – сменные мишени;
4 – подложка с нагревателем; 5 – система контроля за процессом;
6 – система сканирования

В настоящее время для лазерного напыления пленок применяются газовые CO_2 -лазеры или твердотельные неодимовые лазеры. Наилучшие результаты по изготовлению воспроизводимых тонких и ультратонких пленок получены с помощью технологических неодимовых лазеров со стандартными выходными параметрами ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau_{\text{и}} = 10^{-7}$ с). Однородность и воспроизводимость тонких пленок существенно повышаются при сканировании луча по мишени или мишени относительно луча.

Самым важным узлом лазерных напылительных установок являются *лазерные испарители*, включающие в себя тот или иной тип лазерного излучателя, оптическую систему. Чаще всего в испаритель включают источник дополнительной энергии. Таким образом, все испарительные системы можно подразделить на три большие группы: импульсные лазерные испарители; испарители непрерывного действия; лазерные испарители с дополнительным источником энергии и испарители, где лазер сам выступает в роли дополнительного источника энергии или как стимулятор какого-либо технологического напылительного процесса.

Наиболее развивающийся способ осаждения пленок в вакууме – это испарительные системы с импульсным лазером в качестве первичного источника энергии. Этот способ позволяет варьировать величину энергопотока в широких пределах (от 10^8 до 10^{16} Вт/м²) и изменять длительность его воздействия от непрерывного до величины 10^{-10} с. В таких испарительных системах управление энергетическими параметрами процесса испарения мишени легко достигается либо изменением степени

фокусировки лазерного луча, либо с помощью управления мощностью накачки при неизменной фокусировке.

Развитие методов получения эпитаксиальных структур при *импульсном лазерном напылении* (ИЛН) позволило получить ряд несомненных преимуществ: снижение температуры эпитаксии, резкое увеличение импульсной скорости испарения, получение сплошных пленок, начиная буквально с единиц нанометров, что невозможно достичь другими способами.

Высокий уровень ионизации паров испаряемого материала ($\sim 30\%$) позволяет дополнительно управлять энергетикой процесса путем введения источника, ускоряющего или замедляющего ионы. Особенностью метода получения пленок с помощью лазерного испарения, описанного выше, является высокая импульсная скорость напыления, которая примерно на 3 порядка превышает скорость термического напыления и на $4\div 5$ порядков – ионно-плазменного. Если воспользоваться возможностью добавления в энергию лазерного излучения *дополнительной энергии*, то эффект лазерного воздействия можно значительно усилить.

Конструктивно это выполняется следующим образом: на металлическую мишень, изолированную от корпуса, подается отрицательное напряжение, а между мишенью и подложкой помещают охлаждаемый анод, выполненный в виде кольца. Тогда под воздействием электрического поля в продуктах лазерного испарения при отлете от мишени происходит мощная ионизация. Положительные ионы испаряющегося металла возвращаются вновь к мишени, ускоряясь полем, и бомбардируют мишень, выбивая новые атомы. Такой процесс продолжается довольно долго, постепенно затухая. Так, при длительности лазерного импульса $\tau_{\text{и}} = 10^{-8}$ с, время жизни плазмы составляет примерно $\sim 10^{-4}$ с, а область взаимодействия ионов с мишенью по сравнению с пятном сфокусированного излучения увеличивается на много порядков.

Некоторая часть выбитых из мишени атомов в нейтральном состоянии достигает подложки, образуя пленку. При этом средняя скорость напыления при сохранении порядка импульсной скорости, характерной для чисто лазерного напыления ($\sim 10^4$ нм/с), возрастает более чем в 100 раз. Таким образом, прикладывая электрическое поле, мы значительно увеличиваем толщину слоя, образующегося за каждый импульс лазерного излучения при сохранении особенностей, характерных для лазерного испарения и определяемых высокой импульсной скоростью напыления.

Недостатком всех рассмотренных выше способов управления энергетикой испарения путем сочетания разных методов является большой разброс испаренных частиц по энергиям, который колеблется от 10 до

1000 эВ. В связи с этим возникает задача создания энергомонахроматических источников испарения и датчиков контроля уровня энергии испаренных частиц.

По сравнению с магнетронным и электронно-лучевым способами метод лазерного импульсного испарения имеет в несколько раз меньшую производительность, что объясняется низкой средней скоростью из-за большой скважности импульсов. Увеличить же производительность можно путем увеличения площади испарения при сохранении плотности мощности излучения, а также увеличением частоты излучения.

В то же время привлекают к себе внимание неоспоримые преимущества, присущие лазерному методу испарения: сохранение стехиометрического состава испаряемого вещества при переносе его на подложку, высокие импульсные скорости осаждения при возможности регулирования в широком диапазоне энергии частиц испаряемого вещества.

11.5.2 Возможности лазерного напыления пленок

Итак, наиболее важным преимуществом лазерного испарения при эпитаксиальном наращивании пленки является сохранение стехиометрического состава сложных соединений. Это достигается высокой интенсивностью излучения, позволяющего испарить все компоненты соединения или сплава в эрозионном слое за время, более короткое, чем характерное время летучести наиболее легких элементов.

Второй особенностью процесса является появление дополнительных центров кристаллизации при облучении подложки быстрыми ионами, что позволяет выращивать эпитаксиальные пленки при небольшой подвижности адсорбированных атомов и при относительно низких температурах эпитаксии T_3 , равных $250 \div 300$ °С.

Исследование процессов эпитаксии показало, что морфология растущего слоя в значительной степени зависит от температуры подложки. Отсюда появилось понятие *критической температуры эпитаксии*, которая, тем не менее, сильно отличается для различных способов выращивания пленок. Например, для пленок GaAs, наносимых на подложки из того же материала, T_3 имеет разные значения в зависимости от способа получения (таблица 11.1). Такая разница объясняется различием энергий, с которыми частицы прилетают на подложку. Если энергия поступающих частиц и их количество являются оптимальными, то условия для эпитаксиального роста создаются независимо от температуры (даже при комнатной). Такая ситуация характерна для метода лазерного испарения.

Таблица 11.1 – Температура эпитаксии для различных методов выращивания пленок

Способ получения пленок GaAs	T , °C
Газофазный	650÷1100
Молекулярно-лучевой	450÷560
Лазерный	350÷650

Облучение быстрыми ионами (100÷1000 эВ) позволяет создавать на поверхности кристаллов огромное количество вакансий, на много порядков превышающее равновесное для этой температуры, что, в свою очередь, на столько же порядков увеличивает коэффициент диффузии. Этот эффект был использован для создания инверсных слоев для кремниевых солнечных батарей.

От освоения мягкого рентгеновского излучения в диапазоне $\lambda = 1\div 30$ нм можно ожидать существенных достижений в астрономии, спектроскопии, лазерной технике, микроскопии и других областях науки и техники. Трудность заключается в отсутствии материалов, пригодных для создания необходимых оптических элементов. Выходом служат пленочные сверхструктуры, в которых отражение накапливается от многих границ раздела, разнесенных на четверть длины волны. Такая задача была решена с помощью лазерного метода нанесения пленок. Примерные сочетания полупроводниковых пар в таких сверхструктурах и толщины слоев представлены в таблице 11.2.

Таблица 11.2 – Полупроводниковые сверхрешетки

Слои	Структура	Материал	Толщина слоев, нм
Проводящие	Монокристаллическая	InSb, PbTe, Bi	5 ÷ 10
Барьерные	Монокристаллическая	CdTe, PbTe	2 ÷ 5
Барьерные	Аморфная	GaAs, Ge, C	1 ÷ 2

Совместное действие всех положительных факторов, присущих лазерному методу нанесения пленок, позволило создать многослойные структуры из сверхтонких пленок, которые находят применение в рентгеновской и нейтронной оптике. Весьма перспективными для электронной и лазерной техники являются квантовые сверхрешетки, представляющие собой периодические структуры из сверхтонких монокристаллических полупроводниковых пленок. Только методом лазерного напыления удалось получить сверхрешетки нового типа – с аморфными барьерными слоями.

Отметим дополнительно, что множество технологических операций при изготовлении изделий электронной техники возможно только при использовании лазерного способа нанесения слоев. Так, получение омических контактов к полупроводниковым структурам, выполненным на основе арсенида галлия, которые желательно проводить с нанесением всех слоев, включая Ni, Mo, Ta и GaAs, в едином технологическом вакуумном цикле возможно только при использовании лазерного испарителя, причем одного типа. Одним из вариантов решения такой задачи является использование для этих целей импульсных лазеров.

Использование лазерных технологий для нанесения пленок, предназначенных для самого широкого применения, как правило, не только упрощает сам технологический процесс, но и позволяет повысить качество образцов. Сравнительные исследования оптических покрытий многослойных лазерных зеркал из ZrO_2-SiO_2 , полученных методами лазерного и электронно-лучевого нанесения, показали, что порог разрушения для них при воздействии излучения твердотельного неодимового лазера сравним и близок к порогу разрушения стекла К8, что недостижимо никакими другими технологиями.

С помощью освоенных методов лазерного напыления в последнее время удалось получить, причем с меньшими энергетическими, материальными и временными затратами, новый вид пленочных сверхпроводящих керамических материалов на основе окислов бария, иттрия и меди, что открывает новые возможности для их использования.

Большие возможности для получения новых материалов с необычными свойствами открываются при лазерном напылении углеродных пленок. В этих материалах очень большую роль играют энергетические запасы частиц углеродной плазмы, под воздействием которых образуются новые, ранее неизвестные структурные формы (металлический углерод, алмазоподобные структуры и т. д.). Весьма широкие, но не до конца изученные возможности предлагает использование лазерных методов осаждения слоев для получения пленок магнитных материалов в вычислительной и информационной технике.

ГЛАВА 12

БИНАРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Общее число элементарных полупроводников невелико, их электрофизические свойства не настолько разнообразны, чтобы удовлетворить требованиям современной полупроводниковой техники. Число же полупроводниковых соединений практически неограниченно и, следовательно, всегда найдутся вещества с нужными для практики свойствами.

Лучше других изучены бинарные полупроводниковые соединения. Вероятно, большинство двойных соединений, известных в неорганической химии, в той или иной степени проявляет полупроводниковые свойства. Сюда относятся многочисленные оксиды металлов, сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды и т. п. В основу классификации бинарных полупроводниковых соединений можно положить следующие принципы:

- кристаллохимический (по структуре);
- по расположению исходных элементов в Периодической системе (см. таблицу 10.1), например, соединения $A^{II}B^{VI}$;
- по названию анионообразователя (силициды, арсениды и т. п.).

Классификация бинарных полупроводниковых соединений по названию анионообразователей чаще всего применяется для оксидов, сульфидов, селенидов и т. п. Данная классификация относится лишь к соединениям, образованным по правилам валентности. Такие полупроводники, как $ZnSb$ и $CdSb$, нельзя называть антимонидами цинка и кадмия, так как, согласно рациональной номенклатуре неорганической химии, ими являются соединения Zn_3Sb_2 и Cd_3Sb_2 . То же относится к $NaSb$, KSb , $ZnAs_2$, $CdAs_2$ и другим полупроводникам.

Поэтому удобна классификация полупроводниковых соединений по расположению исходных элементов в Периодической системе (см. параграф 10.1). Некоторые из них (например, $A^{III}B^{VI}$) начали синтезировать и исследовать в последние десятилетия. Другие же (например, $A^{II}B^{VI}$) давно известны в химии, хотя их полупроводниковые свойства начали изучаться в последнее время.

Соединения типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ имеют наибольшее практическое значение. Они являются изоэлектронными аналогами алмаза, кремния, германия и α -олова. Это значит, что общая сумма валентных электронов во всех этих соединениях равна 8. По ряду своих важных свойств эти вещества проявляют сходство с кремнием и германием. Для них всех характерно координационное число 4.

Кроме бинарных полупроводников известны тройные и более сложные соединения, содержащие в своем составе три и большее число компонентов. К сложным полупроводникам также относят *твердые растворы* из элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений, обладающие полупроводниковыми свойствами.

12.1 Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ (или A^3B^5) образуются в результате взаимодействия элементов III и V групп Периодической системы. В III группе соединения типа $A^{III}B^V$ образуют элементы бор и алюминий, а также металлы подгруппы галлия (исключение составляет таллий). В V группе соединения типа $A^{III}B^V$ дают азот, фосфор, мышьяк и сурьма. Висмут не образует соединений рассматриваемого ряда. Наиболее известны девять соединений $A^{III}B^V$, образующихся сочетанием, с одной стороны, Al, Ga, In и, с другой, – фосфора (фосфиды), мышьяка (арсениды) и сурьмы (стибиды, или антимониды). Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ образуют гомологический ряд, в котором наблюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров компонентов (см. Приложение Е). В настоящем параграфе рассмотрены основные материалы из этой группы соединений, имеющие наибольшее практическое применение.

12.1.1 Структура соединений группы $A^{III}B^V$

Соединения типа $A^{III}B^V$ кристаллизуются в решетке *цинковой обманки* или *сфалерита*. Одни атомы (безразлично A^{III} или B^V) занимают вершины и центры граней куба, а другие – центры четырех (из восьми) малых кубов (рисунок 12.1). Значит, структура $A^{III}B^V$ аналогична структуре алмаза с той только разницей, что центры малых кубов заняты атомами другого вида по сравнению с вершинами и центрами граней большого куба. В элементарной ячейке, показанной на рисунке 12.1, находятся четыре атома одного вида и четыре – другого, т. е. всего восемь атомов. Таким образом, в кристаллической решетке $A^{III}B^V$ каждый атом A^{III} соединен с четырьмя атомами B^V и, наоборот, каждый атом B^V тетраэдрически окружен четырьмя атомами A^{III} . Поэтому весь кристалл можно рассматривать как совокупность бесконечно повторяющихся звеньев $-A-B-$, в которых кратчайшее расстояние между A^{III} и B^V зависит от природы этих атомов.

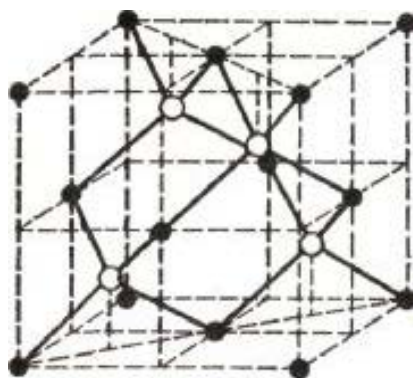


Рис 12.1 – Сфалеритная структура соединений химических связей в соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$: черные кружки – атомы A^3 ; белые – атомы B^5

Для соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной. Из четырех ковалентных связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением валентных электронов атомов A^3 и B^5 , а четвертая связь осуществляется неподеленной парой валентных электронов атомов B^5 . На рисунке 12.2 такие электроны изображены крупными точками. Образование этой связи соответствует энергетически выгодному переходу электронов от атома B^5 в энергетическое состояние, общее для донора (атомов B^5) и акцептора (атома A^3). В каждой ковалентной связи максимум электронной плотности смещен в сторону атома с более высокой электроотрицательностью, т. е. электронные облака стянуты к узлам решетки, где находятся атомы B^5 .

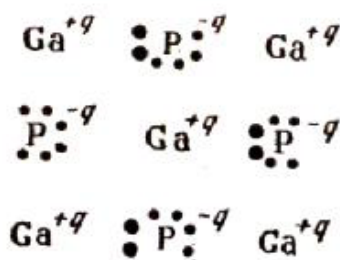


Рисунок 12.2 – Схема образования донорно-акцепторных связей в соединении A^3B^5 на примере фосфида галлия

Благодаря такой поляризации связей атомы A^3 приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы B^5 – отрицательный. Величина этого эффективного заряда ($\pm q$) определяет степень ионности соединения, которая закономерно изменяется при переходе от одного соединения к другому в соответствии с положением химических элементов в Периодической таблице Д. И. Менделеева. Полупроводниковые

соединения A^3B^5 образуют гомологический ряд, в котором наблюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров компонентов.

Большинство соединений A^3B^5 характеризуется незначительными отклонениями от стехиометрического состава, поэтому они относительно просты по механизму легирования, в них легко формируются электронно-дырочные переходы. Как правило, введение избытка одного из компонентов в среду кристаллизации не сказывается существенно на электрофизических свойствах материала. Исключение составляют нитриды, в которых возникают трудности с инверсией типа электропроводности. В частности, нитрид галлия независимо от условий получения кристаллов всегда проявляет электропроводность n -типа.

Примеси замещения в кристаллической решетке соединений A^3B^5 распределяются таким образом, чтобы не возникало центров с большим избыточным зарядом. Поэтому примеси элементов II группы – Be, Mg, Zn и Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке A^3B^5 узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами благодаря меньшей валентности по сравнению с валентностью замещаемых атомов. В то же время примеси элементов VI группы (S, Se, Te) всегда располагаются в узлах B^5 и играют роль доноров.

Более сложным характером отличается поведение примесей элементов IV группы. Поскольку в этом случае при замещении атомов одной из двух подрешеток имеется избыток или недостаток лишь одного валентного электрона, то атомы примесей IV группы могут занимать как узлы A^3 , так и B^5 , проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому критерием донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого атомов. В большинстве случаев атомы примесей элементов IV группы локализуются в одной из подрешеток. Например, в антимониде индия кремний и германий замещают только атомы сурьмы и являются акцепторами, а в арсениде индия замещают индий и являются только донорами. Однако в некоторых соединениях наблюдается амфотерное поведение этих примесей. Так, в арсениде и фосфиде галлия наблюдается парное вхождение атомов кремния и германия в кристаллическую решетку соединения с одновременным замещением узлов A^3 и B^5 . В зависимости от степени легирования, температуры роста и состава кристаллизационной среды имеет место преимущественное вхождение этих примесей в ту или иную подрешетку.

Примеси элементов 3-б и 5-б подгрупп обычно замещают соответственно атомы A^3 и B^5 в решетке соединения, образуя нейтральные центры.

Растворимость этих элементов в большинстве случаев столь велика, что удается получать кристаллы твердых растворов во всем диапазоне концентраций.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках A^3B^5 является его зависимость от давления паров летучего компонента группы B^5 , которое определяет концентрацию дефектов в решетке. Установлено, что в арсениде галлия с ростом давления паров мышьяка коэффициент диффузии акцепторных примесей уменьшается, а донорных увеличивается. Это связано с тем, что с ростом давления мышьяка уменьшается концентрация вакансий мышьяка в кристаллической решетке и увеличивается концентрация вакансий галлия. Соответственно смещается равновесие между количеством примесных атомов, находящихся в узлах и междуузлиях. Аналогичные закономерности имеют место и в других полупроводниках типа A^3B^5 .

Доноры в соединениях типа A^3B^5 характеризуются крайне низкими значениями коэффициентов диффузии. Чтобы проникновение доноров достигло измеримых размеров, необходимы высокая температура (в пределах $200\div 300\text{ }^\circ\text{C}$ от точки плавления основного вещества) и продолжительное время диффузии. Это приводит к нарушению (эрозии) поверхности из-за переноса летучего элемента V группы под влиянием небольших градиентов температуры внутри ампулы. Кроме того, диффузия таких доноров, как S , Se и Te , осложняется образованием на поверхности полупроводника слоя сложного фазового состава (химических соединений типа Ga_2S_3).

12.1.2 Арсенид галлия

$GaAs$ – один из основных полупроводниковых материалов, относящийся к классу соединений $A^{III}B^V$. Благодаря удачному сочетанию свойств он занимает второе место (после кремния) по своему значению в современной электронной технике. Арсенид галлия имеет неплохие теплофизические характеристики, достаточно большую ширину запрещенной зоны, высокую подвижность электронов, благоприятные особенности зонной структуры, обуславливающие возможность прямых межзонных переходов носителей заряда. Разработаны технологии получения материала с хорошими изолирующими свойствами и высокой прозрачностью в инфракрасной области спектра.

Свойства. Кристаллы $GaAs$ кристаллизуются в решетке сфалерита. Постоянная решетки при 300 K равна $5,653\text{ \AA}$, расстояние между ближайшими соседними атомами $2,45\text{ \AA}$; относительная молекулярная масса $144,63$; число атомов в 1 см^3 $4,42\cdot 10^{22}$; плотность $GaAs$ в твердом

состоянии $5,32 \text{ г/см}^3$, в жидком состоянии – $5,71 \text{ г/см}^3$; температура плавления $T_{\text{пл}} = 1238 \text{ }^\circ\text{C}$; равновесное давление паров мышьяка в точке плавления $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (0,98 атм), что в значительной мере усложняет технологию его получения. Твердость по минералогической шкале 4,5; температурный коэффициент линейного расширения $\text{ТКЛР} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$; ширина запрещенной зоны 1,43 эВ; диэлектрическая проницаемость статическая 13,1, высокочастотная 10,89.

Электрофизические свойства нелегированного арсенида галлия в сильной степени зависят от состава и концентрации собственных точечных дефектов, концентрации фоновых примесей и режимов термообработки слитков. Для получения монокристаллов *n*- и *p*-типа проводимости с заданной концентрацией носителей заряда используют легирование электрически активными примесями. Основными легирующими примесями при получении монокристаллов *n*-типа являются S, Se, Te, Si, Sn, а при получении монокристаллов *p*-типа – Zn.

Арсенид галлия не взаимодействует с водой, но активно разлагается под действием кислот с выделением токсичного арсина. Удельная скорость растворения арсенида галлия существенно возрастает в смесях кислот. При нагреве на воздухе до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ арсенид галлия не окисляется. Арсенид галлия относится к числу разлагающихся соединений: начиная с $600 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с выделением мышьяка. Расплавленный арсенид галлия очень активен и взаимодействует практически со всеми известными материалами, используемыми для изготовления плавильных контейнеров. Поэтому наибольшее распространение в технологии арсенида галлия нашел синтетический кварц, а при получении высокочистого полуизолирующего арсенида галлия применяют пиролитический нитрид бора.

Одной из основных технологических характеристик GaAs является плотность дислокаций N_d (число линий дислокаций, пересекающих единицу поверхности кристалла). Характер распределения и величина плотности дислокаций оказывает влияние на рабочие параметры изготавливаемых на его основе приборов. В производстве светодиодов применяют кристаллы с $N_d = (5-10) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, в производстве лазеров – с $N_d = 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Присутствие дислокаций в активных областях светоизлучательных структур, изготовленных на сильно легированных пластинах GaAs *n*- и *p*-типа проводимости, приводит к быстрой деградации характеристик прибора. В связи с этим низкая плотность дислокаций является основным требованием к материалу. Характер распределения дислокаций и их плотность влияют также на распределение параметров СВЧ-приборов по площади пластины нелегированного полуизолирующего (ПИ) GaAs. Это связано с перераспределением собственных точечных дефектов вблизи дислокаций.

Плотность дислокаций в кристаллах полупроводников определяется термопластической деформацией, которая успевает пройти в кристалле в процессе релаксации термоупругих напряжений, т. е. зависит от условий получения (метода выращивания), диаметра кристалла и концентрации легирующей примеси.

Методы получения кристаллов арсенида галлия. Получение малодислокационных и бездислокационных кристаллов GaAs является сложной технологической задачей, к настоящему времени практически нерешенной. Исключение составляют сильно легированные кристаллы, так как введение легирующих примесей при достижении определенного уровня легирования сопровождается эффектом «примесного упрочнения» – снижения плотности дислокаций – в кристаллах арсенида галлия.

В промышленном производстве монокристаллов GaAs используются три метода выращивания:

- метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава слоем борного ангидрида (Liquid Encapsulated Czochralski – LEC), используется в основном для получения нелегированного ПИ-GaAs;

- метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) в вариантах «по Бриджмену» (Horizontal Bridgman – HB) или «кристаллизации в движущемся градиенте температуры» (Horizontal Gradient Freeze – HGF), используется для получения кристаллов *n*-типа проводимости, легированных кремнием;

- метод вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) в тех же двух вариантах (Vertical Bridgman – VB Vertical и Gradient Freeze – VGF), используется для получения как легированных донорными примесями кристаллов, так и для получения нелегированного арсенида галлия.

Метод LEC является одним из основных в производстве монокристаллов GaAs. При выращивании монокристаллов арсенида галлия методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава необходимо учитывать, что процесс осуществляется при достаточно больших осевых и радиальных градиентах температуры вблизи фронта кристаллизации, т. е. в области максимальной пластичности материала. Очевидным следствием роста кристалла при высоких градиентах температуры при таких условиях является высокая плотность дислокаций, типичные значения которой составляют от $1 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ см⁻² в зависимости от диаметра слитка.

В целях снижения температурных градиентов и соответственно снижения плотности дислокаций было предложено несколько модификаций метода. Одной из таких модификаций является выращивание в условиях полной герметизации растущего кристалла. Однако при малых радиальных градиентах температуры, характерных для этого метода, затруднено

поддержание диаметра растущего кристалла. Этот метод не позволяет выращивать достаточно длинные кристаллы, что делает его непригодным для промышленного использования. Более эффективным является метод Чохральского с контролируемым давлением паров мышьяка. В нем исключается разложение выращенного слитка. Использование этого метода позволило значительно снизить плотность дислокаций в монокристаллах арсенида галлия. Недостатком этого метода является высокая стоимость оборудования.

Основным вариантом технологии ЛЕС стал совмещенный процесс синтеза и выращивания монокристалла в установке «высокого давления» (с рабочим давлением 60÷70 атм. при синтезе и 20÷30 атм. при выращивании). Для получения арсенида галлия с высоким удельным сопротивлением – ПИ-GaAs – используют высокочистые галлий и мышьяк, тигли из пиролитического нитрида бора и управление содержанием фонового углерода, определяющим величину удельного сопротивления и подвижности носителей заряда в материале. При низких концентрациях углерода ($1 \cdot 10^{15}$ ат/см³) обеспечиваются наилучшие с точки зрения использования в технологии ионной имплантации свойства GaAs, при достаточно высоком содержании углерода ($3 \cdot 10^{15}$ ат/см³) кристаллы имеют высокое удельное сопротивление (10^8 Ом·см), что важно при использовании ПИ-GaAs в качестве подложек в эпитаксиальных технологиях.

Основным направлением развития технологии ЛЕС является увеличение диаметра выращиваемых монокристаллов при одновременном увеличении массы загрузки, что продиктовано необходимостью повышения экономической эффективности производства. Доминирующее положение в структуре производства ЛЕС-ПИ-GaAs пока занимают монокристаллы диаметром 100 мм, но уже более 20 % продаж приходится на пластины диаметром 150 мм.

Монокристаллы GaAs, легированные кремнием с низкой плотностью дислокаций, выращивают методом ГНК в кварцевых контейнерах. Однако используемые контейнерные материалы имеют низкую механическую прочность, что не позволяет получить кристаллы большого диаметра. Применение метода ВНК частично устраняет присущие методу ГНК недостатки и позволяет получать легированные кремнием кристаллы диаметром до 100 мм с низкой плотностью дислокаций.

Применение. Основное применение имеют следующие виды арсенида галлия:

1) *нелегированный полуизолирующий (ПИ) GaAs с высоким удельным сопротивлением (10^7 Ом·см).* Используется при изготовлении высокочастотных интегральных схем (ИС) и дискретных микроэлектронных приборов. Помимо высокого удельного сопротивления монокристаллы

нелегированного GaAs, применяемые в производстве высокочастотных приборов (особенно с использованием технологий ионной имплантации), должны иметь высокие значения подвижности носителей заряда и высокую макро- и микроскопическую однородность распределения свойств как в поперечном сечении, так и по длине выращенных слитков;

2) *сильнолегированный кремнием GaAs n-типа проводимости с низкой плотностью дислокаций*. Применяется при изготовлении светодиодов и лазеров. Монокристаллы сильно легированного кремнием ($10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$) GaAs, помимо высокой проводимости, должны обладать достаточно совершенной кристаллической структурой. Они широко используются в оптоэлектронике для изготовления инжекционных лазеров, свето- и фотодиодов, фотокатодов, являются прекрасным материалом для генераторов СВЧ-колебаний (так называемых генераторов или диодов Ганна). Применяются для изготовления туннельных диодов, способных работать при более высоких температурах, чем кремниевые, и на более высоких частотах, чем германиевые;

3) *монокристаллы ПИ-GaAs, легированные хромом*, используют в инфракрасной оптике;

4) *монокристаллы GaAs, легированные цинком или теллуrom*, применяют в производстве оптоэлектронных приборов;

5) GaAs в качестве компонента входит в состав многих тройных и четверных твердых растворов.

12.1.3 Арсенид индия

Арсенид индия (InAs) – химическое соединение индия и мышьяка. Прямозонный полупроводник группы $A^{III}B^V$ с шириной запрещенной зоны 0,36 эВ. Кристаллическая структура кубическая (структура сфалерита). Плотность $5,67 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 942 \text{ }^\circ\text{C}$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 14,6$.

Арсенид индия устойчив на воздухе и в парах воды до $T \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Взаимодействует с концентрированной соляной и серной кислотами, водными растворами сильных окислителей (например, H_2O_2), смесями азотной, фтористоводородной и уксусной кислот, а также азотной и соляной кислот с H_2O_2 . Эти смеси используют для травления поверхности кристаллов арсенида индия с целью обнаружения дефектов и удаления загрязнений.

Получают арсенид индия в кварцевых ампулах взаимодействием расплава In с парами As, давление которых составляет 32,7 кПа при $800 \div 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского вытягиванием из-под слоя флюса жидкого B_2O_3 в атмосфере инертного газа

(Ar, He, N₂) при давлении 40÷50 кПа (основной способ), направленной кристаллизацией из расплава при давлении паров As 32,7 кПа. Эпитаксиальные пленки InAs выращивают следующими методами:

- осаждением из раствора InAs в расплаве In при 650÷700 °С;
- осаждением из газовой фазы: пары AsCl₃ или HCl пропускают над расплавом In, образовавшиеся при этом хлориды In переносятся в зону реакции и взаимодействуют с парами AsCl₃ или AsH₃ при 700 °С, давая InAs;
- методом молекулярно-лучевой эпитаксии (реакцией молекулярных пучков In и As в вакууме 10 Па с последующим осаждением на нагретую до 400÷500 °С подложку).

Для получения монокристаллов и пленок со свойствами полупроводников *n*- или *p*-типа используют добавки соответственно Te, Se, Sn или Zn, Cd, Mn. Арсенид индия – полупроводниковый материал для фотоприемников ИК-излучения, датчиков эффекта Холла. Используется для создания сверхвысокочастотных транзисторов, светодиодов и фотодиодов, работающих в инфракрасной области спектра, датчиков магнитного поля, для создания массивов квантовых точек.

12.1.4 Антимонид индия

Антимонид индия (InSb) – кристаллическое бинарное неорганическое химическое соединение, состоящее из элементов индия и сурьмы. Это соединение соседних (в таблице Менделеева) полупроводниковых материалов III–V групп, используемых в инфракрасных детекторах, включая изображения тепловых камер, инфракрасное самонаведение ракетных систем, применяемое также в инфракрасной астрономии. Сурьмяносодержащие детекторы чувствительны в диапазоне волн длиной 1÷5 мкм. Антимонид индия был очень распространенным детектором в прошлом, использовался как монодетектор механически отсканированных систем тепловидения.

Свойства. InSb является узкозонным прямозонным полупроводником группы A^{III}B^V с шириной запрещенной зоны 0,18 эВ при 300 К и 0,24 эВ при 0 К; эффективная масса электронов проводимости $m_e = 0,013m_0$, дырок $m_p = 0,42m_0$ (m_0 – масса свободного электрона); при 77 К подвижность электронов 1,1 м²/(В·с), подвижность дырок $9,1 \cdot 10^{-3}$ м²/(В·с). Антимонид индия имеет вид темно-серого серебристого металла или порошка со стекловидным блеском. Когда подвергается воздействию температур выше 500 °С, он начинает плавиться и разлагаться на составные части, освобождая сурьму и пары, состоящие из окислов сурьмы. Имеет кристаллическую структуру цинковой обманки с постоянной решетки 0,648 нм.

Получение. Антимонид индия может быть выращен путём отверждения расплава или путём эпитаксии: жидкофазной или молекулярно-пучковой. Он также может быть выращен из металлоорганических соединений. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского в атмосфере инертного газа (Ar, He, N₂) или водорода, либо в вакууме (при давлении примерно 50 Па). Получают антимонид индия сплавлением индия с сурьмой в кварцевом контейнере в вакууме (~0,1 Па) при 800÷850 °С. Очищают зонной плавкой в атмосфере водорода.

Применение. Антимонид индия применяется для изготовления туннельных диодов: по сравнению с германиевыми диоды из антимонида индия обладают лучшими частотными свойствами при низких температурах. Антимонид индия используют для изготовления фотоэлементов высокой чувствительности, датчиков Холла, оптических фильтров и термоэлектрических генераторов и холодильников. Используется для создания детекторов инфракрасного излучения (фотодиодов, фоторезисторов). Также применяется в следующих устройствах:

- тепловизионных детекторах, созданных на основе фотодиодов и фотомагнитных детекторов;
- датчиках магнитного поля, использующих магнитосопротивление и эффект Холла;
- быстрых транзисторах (англ. fast transistors).

12.1.5 Антимонид галлия

Антимонид галлия (стибид галлия) GaSb – монокристаллический полупроводниковый материал, относящийся к классу соединений A^{III}B^V. Представляет собой светлосерые кристаллы с металлическим блеском. Кристаллы антимонида галлия имеют решетку сфалерита. Постоянная решетки при 300 К равна 6,096 Å. Плотность в твердом состоянии 5,65 г/см³, в жидком состоянии (при температуре плавления) – 6,06 г/см³; температура плавления $T_{пл} = 710$ °С; равновесное давление паров в точке плавления 10⁻² Па. Коэффициент линейного расширения 6,2·10⁻⁶ К⁻¹, твердость по минералогической шкале 4,5, диэлектрическая проницаемость (низкочастотная) 5,7. Ширина запрещенной зоны 0,72 эВ. Нелегированный антимонид галлия имеет дырочный тип проводимости, связанный с наличием в нем положительно заряженных комплексов точечных дефектов. Эти комплексы состоят из антиструктурного дефекта GaSb (атомы галлия на местах атомов сурьмы) и вакансии галлия в решетке GaSb.

Антимонид галлия не растворяется в воде, слабо растворяется в концентрированной соляной кислоте, добавление азотной кислоты к соляной

сильно увеличивает скорость растворения. При растворении в кислотах выделяется токсичный стибин SbH_3 . Окисление антимонида галлия на воздухе начинается при температуре выше 400°C . При окислении поверхность антимонида галлия адсорбирует значительно большее число атомов кислорода, чем другие соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (за исключением антимонида алюминия). Диссоциация соединения с выделением паров сурьмы начинается после расплавления соединения в вакууме.

Получение. Получают GaSb сплавлением Ga с 5 %-ным избытком Sb в атмосфере H_2 , в кварцевых или графитовых контейнерах, после чего GaSb гомогенизируют зонной плавкой. Промышленным методом выращивания монокристаллов антимонида галлия является метод Чохральского. В качестве акцепторной примеси используют германий и цинк, донорной – теллур.

Применение. Основная область применения GaSb – в качестве подложек для гетероструктур четверных твердых растворов типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ для лазерных излучателей и фотоприемников на длину волны от 1,0 до 5,0 мкм. Отличительной особенностью кристаллов антимонида галлия является высокая чувствительность к механическим напряжениям, что позволило использовать его для производства тензодатчиков. Так, под действием давления 400 МПа удельное сопротивление GaSb увеличивается в два раза. Применяют его также для изготовления туннельных диодов и микроволновых датчиков.

12.1.6 Нитрид бора

Кристаллический нитрид бора (BN) имеет три модификации: гексагональную α -BN, кубическую β -BN (боразон) и ромбоэдрическую γ -BN.

Гексагональный нитрид бора кристаллизуется в структуре, аналогичной структуре графита. Кристаллическая структура α -BN состоит из графитоподобных сеток, расположенных, в отличие от структуры графита точно одна под другой с чередованием атомов бора и азота по оси Z. Расстояние между сетками в решетке нитрида бора равно $3,34 \text{ \AA}$, т. е. меньше, чем у графита ($3,40 \text{ \AA}$), что свидетельствует о более прочной связи между сетками в структуре нитрида бора по сравнению с графитом. Из-за близости структуры и некоторых физических свойств нитрида бора и графита α -BN часто называют «белым графитом». В отличие от графита отдельные кристаллики BN прозрачны.

Белый, похожий на тальк порошок α -BN, получают из элементов при температурах выше 2000°C . Нитрид бора может быть получен также прокаливанием бора (или B_2O_3) в атмосфере аммиака или при нагревании смеси B_2O_3 с восстановителями (углем, магнием) в атмосфере аммиака.

Температура плавления α -BN $T_{\text{пл}} = 3000$ °C (под давлением азота). Плотность частиц порошка равна $2,3 \text{ г/см}^3$. По смазочным свойствам α -BN превосходит графит. В спрессованном состоянии нитрид бора обладает полупроводниковыми свойствами (с шириной запрещенной зоны около $3,7 \text{ эВ}$), а при наличии небольшого количества примесей обладает люминесцентными свойствами. Лучшими активаторными свойствами в BN обладают C и B_2O_3 . Углерод при низких концентрациях вызывает голубое, а при высоких – желтое свечение. Он хорошо активизируется как люминофор при возбуждении светом, ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами, α -частицами и электронами.

Нитрид бора при комнатной температуре химически инертен, не реагирует с кислородом, хлором, кислотами или щелочами. Кислород и хлор начинают действовать на него при температурах выше 700 °C. Реагирует с фтором (образуя BF_3 и N_2) и с HF (образуя NH_4 и BF_4); горячие растворы щелочей разлагают его с выделением NH_3 . При температуре выше 1000 °C начинает разлагаться на элементы.

Алмазоподобный β -BN (боразон). При давлении выше 62 тыс. атм. и температурах выше 1350 °C происходит полиморфное превращение графитоподобной гексагональной α -BN модификации в кубическую алмазоподобную β -BN структуру. Хорошими катализаторами такого превращения являются щелочные и щелочноземельные металлы. Как и в случае перехода графит-алмаз, полиморфное превращение сопровождается резким изменением свойств нитрида бора. Боразон кристаллизуется в структуре сфалерита с периодом решетки $3,615 \text{ \AA}$ при 25 °C. (При определенном сочетании температур и давления может произойти образование кристаллов нитрида бора в структуре вюрцита).

Кристаллы боразона, полученные при аллотропическом переходе BN (гекс.) \rightarrow BN (куб.) при высоких давлениях, имеют вид полиэдров, обычно тетраэдров или октаэдров. Они прозрачны, а их цвет зависит от наличия и типа примесей. Размер образующихся кристаллов боразона зависит от давления и температуры процесса. Избыток бора в реакционной смеси придает полученным кристаллам боразона коричневый или черный цвет, бериллий – синий, сера – желтый. Желтую окраску имеют также кристаллы боразона, полученные из смеси гексагонального нитрида бора с нитридом лития. Были получены также красные, белые и бесцветные кристаллы. В зависимости от вида и концентрации примесей боразон имеет различный тип проводимости, а величина удельного сопротивления лежит в пределах от 10^2 до $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Плотность боразона равна $3,49 \text{ г/см}^3$. Твердость его при оценке по шкале Мооса соизмерима с твердостью алмаза (около 10 баллов), однако боразон сильно превосходит алмаз по термостойкости (до 2000 °C) и ударной

прочности. Химическая стойкость боразона значительно выше, чем обычной формы нитрида бора. Кристаллы боразона не изменяются при нагреве в вакууме до температуры выше 2000 °С. При нагреве на воздухе медленное окисление боразона наблюдается лишь при 2000 °С, тогда как алмаз сгорает на воздухе уже при 875 °С. При температуре 2500 °С и давлении 40 000 атм происходит переход боразона в гексагональный нитрид бора.

Ромбоэдрический γ -BN. Эта модификация нитрида бора обнаружена наряду с гексагональной при получении BN взаимодействием бората натрия с цианистым калием. Она имеет структуру, подобную структуре β -графита с разным смещением между гексагонами в последовательных слоях. Периоды решетки: $a = 2,504 \text{ \AA}$, $c = 10,01 \text{ \AA}$.

Применение. Нитрид бора и материалы на его основе занимают заметное место в ряду важнейших инструментальных материалов и являются основой многих современных технологий. Он нашел широкое применение в реакциях промышленного органического синтеза и при крекинге нефти, в изделиях высокотемпературной техники, в производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, газовых диэлектриков, как средство для тушения возгораний. Из нитрида бора изготавливают высокоогнеупорные материалы, проявляющие как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства.

Термодинамические особенности полиморфизма нитрида бора обусловили появление большого количества материалов на основе его плотных модификаций и различных технологий его получения. Белая модификация применяется для получения высокоогнеупорных материалов, армирующих волокон, как полупроводниковый материал, сухая смазка для подшипников, поглотитель нейтронов в ядерных реакторах.

Основанием для широкого применения боразона в инструментах послужила наибольшая твердость, приближающаяся к твердости алмаза. Из боразона изготавливают изделия, применяемые в высокотемпературной технике (тигли, изоляторы, тигли для получения полупроводниковых кристаллов, детали электровакуумных приборов); он применяется для производства полупроводниковых приборов и интегральных схем (твердотельные планарные источники примеси бора, диэлектрические прокладки конденсаторов), деталей электровакуумных приборов (окон выводов энергии, стержней теплоотводов). Широкое применение находит пиролитический нитрид бора. Нитрид бора входит в состав промышленной керамики.

12.2 Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$

К соединениям типа A^2B^6 относят халькогениды цинка, кадмия и ртути

(к халькогенам относят элементы O, S, Se, Te). Среди них можно выделить сульфиды, селениды и теллуриды. В эту группу не входят окислы указанных металлов.

12.2.1 Основные свойства

Являясь алмазоподобными полупроводниками, соединения типа A^2B^6 кристаллизуются в структуре цинковой обманки кубического (сфалерит) или гексагонального (вюрцит) типа. Химическая связь носит смешанный ковалентно-ионный характер. По сравнению с полупроводниками типа A^3B^5 в халькогенидах сильнее выражена ионная составляющая связи, что обусловлено большими различиями в электроотрицательностях элементов, образующих соединение. С ростом средней атомной массы во всех трех гомологичных рядах закономерно уменьшаются ширина запрещенной зоны и температура плавления соединений. Одновременно возрастает подвижность носителей заряда. Из-за увеличения межатомных расстояний прочность химических связей падает при переходе от сульфидов к селенидам и далее – к теллуридам.

В пределах каждой группы соединений-гомологов наблюдается закономерное изменение важнейших свойств в зависимости от роста порядковых номеров компонентов в Периодической системе (таблица 12.1). При переходе от сульфидов к селенидам и теллуридам симбатно температуре плавления уменьшаются энергия атомизации, теплота образования и ширина запрещенной зоны соединений A^2B^6 . Но уменьшение ширины запрещенной зоны, как и в соединениях A^3B^5 , происходит намного быстрее, чем энергии атомизации и других свойств. Это особенно характерно для халькогенидов ртути: если сульфид имеет ширину запрещенной зоны 1,8 эВ, теллурид по существу уже представляет собой полуметалл.

В каждой группе соединений-аналогов при переходе от сульфидов к селенидам и теллуридам растет доля ковалентно-металлической связи за счет уменьшения ионной составляющей. В результате четко фиксируется закономерный рост подвижности электронов. Сульфиды, в которых представлена значительная доля ионной связи, характеризуются небольшими подвижностями электронов; теллуриды, наоборот, имеют весьма значительные подвижности носителей вследствие малой степени ионности. Селениды металлов подгруппы цинка занимают промежуточное положение.

При повышенных температурах все соединения A^2B^6 разлагаются в соответствии с реакцией:

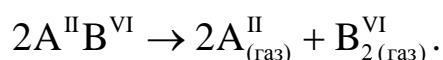


Таблица 12.1 – Физико-химические свойства соединений A^2B^6
(при $T = 300\text{ K}$)

Соединения	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	Температура плавл., °С	Энерг. атомизации, кДж/моль	Ширина запрещен. зоны, эВ	Подвижность носителей тока, м ² /(В·с)	
						электронов	дырок
ZnS	4,08	1780	1830	611	3,67	0,014	0,0005
ZnSe	5,26	1350	1515	477	2,7	0,07	0,0028
ZnTe	5,7	1000	1295	456	2,12	0,145	0,03
CdS	4,82	–	1750	532	2,4	0,035	–
CdSe	5,81	900	1258	423	1,88	0,06	0,005
CdTe	5,86	600	1098	402	1,51	0,18	0,06
HgS	7,73	–	1450	393	1,8	0,025	–
HgSe	8,26	–	800	352	0,2	1,8	–
HgTe	8,46	350	670	310	0,01	2,5	0,01

Присутствие в паровой фазе молекул АВ хотя полностью и не исключается, но для большинства соединений их концентрация мала и можно принять, что диссоциация является полной. Равновесное давление паров летучих компонентов сильно зависит от температуры.

Важная особенность полупроводников типа A^2B^6 состоит в том, что многие из них проявляют электропроводность лишь одного типа независимо от условий получения и характера легирования кристаллов. Проводимость соединений типа A^2B^6 может быть значительно (на несколько порядков) изменена путем термообработки в парах собственных компонентов. При термообработке преимущественно возникают те дефекты, энергия образования которых меньше. В сульфидах и селенидах доминирующим типом дефектов являются вакансии в анионной подрешетке.

Химическая чистота является хотя и необходимым, но недостаточным условием для получения кристаллов соединений типа A^2B^6 с заданными свойствами. Требуется обязательно управлять степенью дефектности кристаллической решетки, т. е. концентрацией вакансий. Самокомпенсация сульфидов и селенидов собственными дефектами структуры является основной причиной, препятствующей обращению типа электропроводности при их легировании. К этому следует добавить, что акцепторы обладают малой растворимостью в полупроводниках A^2B^6 и, как правило, образуют глубокие уровни.

Технология выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений A^2B^6 разработана гораздо менее полно, чем технология полупроводников типа A^3B^5 . Широкозонные полупроводники A^2B^6 представляют собой в технологическом отношении трудные объекты, так как обладают высокими температурами плавления и высокими давлениями диссоциации в точке плавления. Синтез исходных соединений A^2B^6 , в частности порошка для люминофоров, чаще всего осуществляют по реакциям обменного разложения, протекающим в водной среде.

12.2.2 Основные виды соединений типа A^2B^6

Сульфид цинка, сернистый цинк, ZnS – цинковая соль сероводородной кислоты. Белый порошок, плотность 3,98–4,09 г/см³. При обычном давлении не плавится, под давлением 15 МПа (150 атм.) плавится при 1850 °С. Во влажном воздухе сульфид цинка окисляется до сульфата; при нагревании на воздухе образуется ZnO и SO_2 . В воде нерастворим, в кислотах растворяется с образованием соответствующих солей и выделением сероводорода. В присутствии следов меди, кадмия, серебра и др. приобретает способность к люминесценции.

В природе ZnS встречается в виде минералов сфалерита (цинковая обманка) – основного сырья для получения цинка – и вюрцита (рисунок 12.3).

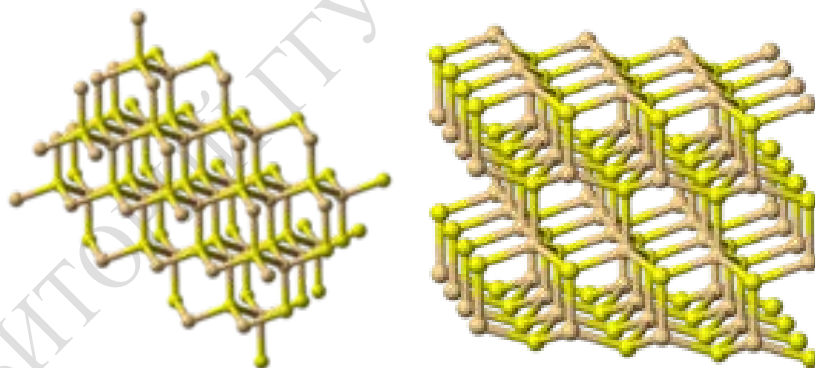


Рисунок 12.3 – Структура сфалерита (слева) и вюрцита

Сульфид цинка может быть получен пропусканием сероводорода через растворы солей цинка. Сульфид цинка может быть получен при воздействии ударных волн на смесь порошков цинка и серы.

Применяется для создания люминофоров: $ZnS:Ag$ (с синим цветом свечения) – для цветных кинескопов; $(Zn, Cd)S:Ag$ – для рентгеновских трубок, $ZnS:Cu$ (с зеленым цветом свечения) – для светящихся табло, панелей. Сульфид цинка – полупроводниковый материал, используемый, в частности, в полупроводниковых лазерах.

Сульфид кадмия – химическое вещество с формулой CdS , существует в виде минералов гринокит и хоулит, которые встречаются в виде жёлтых налетов на сфалерите (ZnS) и смитсоните. *Гринокит* имеет гексагональную структуру вюрцита. Он имеет желтоватый цвет с удельной массой $4,7 \text{ г/см}^3$ и твердостью по шкале Мооса 3,8. *Хоулит* имеет кубическую структуру сфалерита (цинковой обманки). Так как эти минералы не широко распространены в природе, то для промышленного использования и научно-технических разработок сульфид кадмия получают путем синтеза.

Синтезированные красители кадмия, основанные на сульфиде кадмия, ценятся за их хорошую температурную стабильность во многих полимерах, например, инженерном пластике. С добавлением селена в формулу можно получать цвета красителей в диапазоне от зелёно-жёлтого до красно-фиолетового. Погодное сопротивление для этого красителя равно 8, что показывает устойчивость красителя к УФ излучению.

Сульфид кадмия является широкозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны $2,42 \text{ эВ}$ при 300 К . Это свойство CdS , полезное в оптоэлектронике, используется как в фоточувствительных, так и в фотогальванических устройствах. Его используют для изготовления фоторезисторов (приборов, электрическое сопротивление которых меняется в зависимости от освещенности). Сульфид кадмия действует как люминофор (также в смеси с сульфидом цинка). Монокристаллы сульфида кадмия используются как детекторы элементарных частиц.

Селенид ртути (HgSe) является полупроводником n -типа проводимости, что объясняется внедрением атомов ртути в междоузлия или вакансиями в подрешетке селена. Наиболее вероятное значение ширины запрещенной зоны селенида ртути $0,2 \text{ эВ}$, хотя в литературе встречаются данные как в сторону большей, так и меньше указанной величины. Для кристаллов HgSe с концентрацией электронов не менее $3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ подвижность их достигает $18\,500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К . Легированием не удастся получить селенид ртути p -типа. Исследованием термо- и гальваномагнитных эффектов в селениде ртути было показано, что подвижность электронов в нем лимитируется рассеянием на акустических фононах. Это служит доказательством преимущественной ковалентной межатомной связи в селениде ртути.

Теллурид ртути (HgTe) – полуметалл, хотя его можно считать полупроводником с очень малой шириной запрещенной зоны (порядка $0,01 \text{ эВ}$). HgTe может быть в основном p -типа проводимости. Одной из особенностей теллурида ртути является то, что его состав может иметь значительные отклонения от стехиометрического (число атомов ртути и теллура в кристалле не равны). Поэтому свойства HgTe во многом

определяются отклонениями от стехиометрического состава и наличием точечных дефектов, которые влияют на электрические свойства как атомы посторонних примесей. Поэтому данные о типе и проводимости HgTe противоречивы.

HgTe представляет собой практически чёрные кубические кристаллы с постоянной решётки $6,46 \text{ \AA}$ при 300 К. Твердость по шкале Мооса $2 \div 2,5$. Объёмный модуль упругости около 42 ГПа, прочность около 300 МПа. При обычных условиях устойчива кристаллическая структура типа сфалерита. По электрическим свойствам представляет собой полуметалл, то есть при 0 К валентные зоны соприкасаются, но не перекрываются, поэтому, в отличие от полупроводников его проводимость не равна 0 при 0 К, но как у полупроводников растёт при росте температуры из-за перекрытия валентной зоны и зоны проводимости.

Получают HgTe прямым синтезом из элементов – длительным нагреванием металлического теллура в парах ртути при повышенном давлении в запаянной кварцевой ампуле. Эпитаксиальные монокристаллические плёнки HgTe могут быть получены методом газовой эпитаксии при разложении элементоорганических соединений теллура и ртути.

Теллурид свинца (PbTe) – химическое соединение свинца и теллура, кристаллизующееся в структуре NaCl с решеткой, состоящей из гране-центрированных кубических решеток Pb и Te, смещенных одна относительно другой на половину диагонали куба. Узкозонный прямо-зонный полупроводник группы A^2B^6 с шириной запрещённой зоны 0,32 эВ при 300 К. Используется для создания фоторезисторов, работающих в инфракрасной области спектра. Известен как термоэлектрический материал. Встречается в природе в виде минерала алтаита.

Теллурид свинца имеет необычно высокую для полупроводников диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 410$ при 300 К), величина которой увеличивается до 3000 при охлаждении до 4,2 К. По этой причине теллурид свинца относится к виртуальным сегнетоэлектрикам.

12.2.3 Применение полупроводников типа A^2B^6

Из всех соединений типа A^2B^6 по масштабам применения выделяются *сульфид цинка* ZnS и *сульфид кадмия* CdS. Первый является основой для многих промышленных люминофоров, а второй широко используется для изготовления фоторезисторов, обладающих высокой чувствительностью в видимой области спектра. Предпочтение отдают люминофорам с кубической структурой ввиду повышенной яркости свечения.

Важной особенностью сульфида цинка является то, что он образует непрерывный ряд твердых растворов с CdS, CdSe, ZnSe. При этом

добавка CdS стабилизирует гексагональную модификацию, а добавка ZnSe – кубическую. Недостатком электролюминесцентных устройств на основе сульфида цинка является относительно высокая скорость деградации приборов (ухудшения их свойств), обусловленная усилением ионного характера химической связи, стимулирующим процессы электролиза.

Узкозонные полупроводники типа A^2B^6 представляют интерес для создания приемников далекого ИК излучения. Особое внимание привлекают твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$, спектр фоточувствительности которых перекрывает атмосферное «окно прозрачности» в области $8\div 14$ мкм.

Пленки из *селенида и теллурида ртути*, благодаря высокой подвижности электронов, применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла. Высокая эффективность излучательной рекомбинации в полупроводниках типа A^2B^6 позволяет использовать монокристаллы этих соединений в качестве рабочего тела полупроводниковых лазеров, возбуждаемых электронным пучком.

Тонкие пленки и поликристаллические слои *халькогенидов свинца* обладают высокой фоточувствительностью в далекой ИК области спектра, причем «красная» граница внутреннего фотоэффекта с понижением температуры смещается в длинноволновую область. Благодаря хорошим фотоэлектрическим свойствам халькогениды свинца широко используются для изготовления фоторезисторов.

Одна из главных причин повышенного интереса к твердым растворам на основе халькогенидов свинца связана с использованием этих материалов для изготовления фотоприемников с высокой спектральной чувствительностью в диапазоне «атмосферного окна» $8\div 14$ мкм, которое соответствует максимуму излучения абсолютно черного тела при 300 К.

Перспективно использование твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне до 30 мкм. Это значение соответствует максимальной длине волны излучения для полупроводниковых лазеров.

12.3 Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^{IV}$

Из полупроводниковых соединений этой группы наибольшее применение нашел **карбид кремния SiC (карборунд)**.

Чистый карбид кремния стехиометрического состава – бесцветные кристаллы с алмазным блеском. Технический SiC может иметь разнообразную окраску: белую, серую, желтую, зеленую и черную. Цвет материала зависит от сырья и технологии получения кристаллов и определяется как типом и количеством примеси, так и степенью отклонения состава

от стехиометрического. Карбид кремния кристаллизуется в двух модификациях: при температурах менее 2000 °С – в кубической типа сфалерита (β -SiC), и при более высоких температурах – в гексагональной (α -SiC). Для высокотемпературной гексагональной модификации карбида кремния характерно явление *политипизма*: обнаружено более 50 политипных модификаций α -SiC.

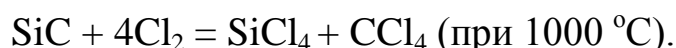
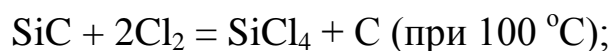
12.3.1 Свойства карбида кремния

Карбид кремния – единственное полупроводниковое бинарное соединение $A^{IV}B^{IV}$. Тип связи – ковалентный, доля ионной составляющей порядка 10 %. Ширина запрещенной зоны для кристаллов SiC составляет 2,39 эВ, для различных модификаций SiC ширина запрещенной зоны может иметь значение в пределах от 2,36 до 3,34 эВ. Большие значения ширины запрещенной зоны позволяют создавать на его основе полупроводниковые приборы, сохраняющие работоспособность при температурах до 600 °С. Собственная электропроводность из-за большой ширины запрещенной зоны наблюдается лишь при температурах выше 1400 °С. Подвижность носителей заряда низкая. Монокристаллы карбида кремния, легированные примесями элементов V группы (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут), а также литием и кислородом, имеют *n*-тип проводимости и зеленую окраску. Элементы III группы (бор, алюминий, галлий, индий) и элементы II группы (бериллий, магний, кальций) являются акцепторами. При этом кристаллы имеют *p*-тип проводимости и голубую или черную окраску. В случае отклонения состава от стехиометрического в сторону кремния кристаллы обладают электропроводностью *n*-типа, в случае избытка углерода – *p*-типа.

Карбид кремния тугоплавок ($T_{пл} = 2830$ °С), химически стоек, по твердости уступает лишь алмазу и нитриду бора: твердость по шкале Мооса – 9,1÷9,5; микротвердость 330÷360 МПа. Карбид кремния обладает высокой термической, химической и радиационной стойкостью, устойчивостью к окислению подобно многим окалиностойким сплавам и химическим соединениям. Заметно окисляется только при температурах выше 800 °С. Карбид кремния химически стоек и в других средах: он не реагирует с минеральными кислотами любых концентраций, включая и плавиковую кислоту. При комнатной температуре химически взаимодействует с ортофосфорной кислотой, и смесью азотной и фтороводородной кислот – при температуре 200 °С. Водяной пар реагирует с карбидом кремния, только начиная с 1300÷1400 °С.

Вплоть до 1100 °С с карбидом кремния совершенно не взаимодействует азот. Инертен он также в среде водорода и углекислого газа. В среде

хлора теряет устойчивость при сравнительно низких температурах, разлагаясь по реакциям:



Карбид кремния активно разлагается с образованием соответствующих силикатов при сплавлении с едкими и углекислыми щелочами и перекисями.

Существует примерно 250 кристаллических форм карбида кремния. Полиморфизм SiC характеризуется большим количеством схожих кристаллических структур, называемых политипами. Они являются вариациями одного и того же химического соединения, которые идентичны в двух измерениях, но отличаются в третьем. Таким образом, их можно рассматривать как слои, сложенные в стопку в определенной последовательности (таблица 12.2).

Таблица 12.2 – Свойства основных политипов карбида кремния

Политип	3С (β)	4Н	6Н (α)
Кристаллическая структура	Цинковая обманка (кубич.)	Гексагональная	Гексагональная
Постоянные решётки, Å	4,359	3,073; 10,053	3,073; 15,11
Плотность, г/см ³	3,21	3,21	3,21
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,36	3,23	3,05
Модуль объемного сжатия, ГПа	250	220	220
Теплопроводность, Вт/(см·К)	3,6	3,7	4,9

Альфа-модификация карбида кремния (α-SiC) является наиболее часто встречающимся полиморфом. Эта модификация образуется при температуре свыше 1700 °С и имеет гексагональную решётку, кристаллическая структура типа вюрцита.

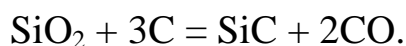
Бета-модификация (β-SiC), с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза), образуется при температурах ниже 1700 °С. До недавнего времени β-форма имела сравнительно небольшое коммерческое использование, однако в настоящее время в связи с использованием его в качестве гетерогенных катализаторов интерес к ней увеличивается.

Карбид кремния является полупроводником, тип проводимости которого зависит от примесей. Проводимость *n*-типа получается при

легировании азотом или фосфором, а *p*-тип – с помощью алюминия, бора, галлия или бериллия. Металлическая проводимость была достигнута за счет сильного легирования бором, алюминием и азотом. Сверхпроводимость была обнаружена в политапах 3C-SiC:Al, 3C-SiC:B и 6H-SiC:B при одинаковой температуре – 1,5 К.

12.3.2 Получение карбида кремния

Поликристаллический карбид кремния получают в электрических печах при температуре 1800÷2300 °С путем восстановления двуокиси кремния углеродом:



В качестве сырья при производстве технического карбида кремния используют кварцевый песок с минимальным содержанием примесей и малозольный кокс или антрацит, или нефтяной кокс. Для повышения газопроницаемости шихты в нее иногда вводят древесные опилки. В шихту также вводят поваренную соль, количество которой влияет на цвет карборунда.

Из-за высоких значений температуры и давления, при которых существует расплав карбида кремния, классические методы получения из него монокристаллов не применимы. Используют методы выращивания кристаллов SiC из газовой фазы или из растворов в расплаве. Большое распространение получил метод сублимации. В этом методе рост кристаллов карбида кремния происходит из газовой фазы в графитовых тиглях в атмосфере инертных газов при температуре 2500÷2600 °С. Эпитаксиальные слои и твердые растворы на основе карбида кремния можно получать всеми известными методами, используемыми в полупроводниковой технологии. Технология формирования структур карбида кремния на подложках кремния принципиально не отличается от процессов получения кремниевых пленок. Гетероэпитаксиальные слои выращивают методом газофазной эпитаксии в открытой системе. В качестве газа-носителя используется водород диффузионной очистки; в первой зоне свободный углерод связывается с водородом и переносится в зону роста полупроводниковой пленки.

12.3.3 Применение карбида кремния

Монокристаллический SiC используют для изготовления радиационноустойчивых светодиодов, обладающих очень высокой надежностью и стабильностью работы. Его можно использовать для изготовления

высокотемпературных силовых полупроводниковых приборов, полевых транзисторов, туннельных диодов, счетчиков частиц высокой энергии, терморезисторов,

Из поликристаллического SiC выращивают монокристаллы или путем дробления получают порошки. Поликристаллический SiC используют в производстве нелинейных резисторов (варисторов). Для этих целей изготавливают многофазные материалы на основе порошкообразного SiC, скрепленного связующим веществом. Кроме того, на основе порошкообразного SiC производят высокотемпературные нагреватели, волноводные поглотители, а на основе пленок аморфного SiC – светодиоды и солнечные элементы. SiC является перспективным полупроводниковым материалом для высокотемпературной и высокочастотной электроники.

Благодаря высокой химической стабильности, огнеупорности и износостойкости карбид кремния находит широкое применение в качестве огнеупора в металлургической промышленности. Применяется в машиностроении для футеровки термических печей; в химическом аппаростроении, где он подвержен абразивному воздействию твердых пылевидных продуктов в газовых потоках. Используется для изготовления коррозионно- и эрозиянстойких сопельных вставок, насадок и распылителей; для изготовления деталей теплообменной аппаратуры и деталей насосов для перекачки кислых растворов и других коррозионноактивных жидкостей. Огнеупорные изделия, а также изделия конструкционного назначения на основе карбида кремния изготавливают с использованием различного вида связок – керамических, кремния, нитрида кремния. Интересно использование карбида кремния в электротехнике – для изготовления нагревателей высокотемпературных электропечей сопротивления (силитовые стержни), грозозарядников для линий передачи электрического тока, нелинейных сопротивлений, в составе электроизолирующих устройств и т. д.

Благодаря высокой твердости, химической устойчивости и износостойкости карбид кремния широко применяется как абразивный материал (при шлифовании), для резания твердых материалов, точки инструментов.

В настоящее время существует большой интерес в использовании данного вещества в качестве полупроводникового материала в электронике, так как высокая теплопроводность, высокое электрическое поле пробоя и высокая плотность электрического тока делают его перспективным материалом для высокомошных устройств. Карбид кремния имеет очень низкий коэффициент теплового расширения ($4,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), и он не испытывает фазовые переходы, из-за которых может произойти разрушение монокристаллов.

Карбид кремния используется в сверхбыстрых высоковольтных диодах Шоттки, N-МОП-транзисторах и в высокотемпературных тиристорах. По сравнению с приборами на основе кремния и арсенида галлия приборы из карбида кремния имеют следующие преимущества:

- в несколько раз большую ширину запрещенной зоны;
- в 10 раз большую напряженность поля электрического пробоя;
- высокие допустимые рабочие температуры (до 600 °C);
- теплопроводность в 3 раза больше, чем у кремния, и почти в 10 раз больше, чем у арсенида галлия;
- устойчивость к воздействию радиации;
- стабильность электрических характеристик при изменении температуры и отсутствие дрейфа параметров во времени.

Из почти двухсот пятидесяти модификаций карбида кремния только две применяются в полупроводниковых приборах — 4H-SiC и 6H-SiC.

Проблемы с интерфейсом элементов, основанных на диоксиде кремния, препятствуют развитию *n*-МОП-транзисторов и БТИЗ (биполярные транзисторы с изолированным затвором), основанных на карбиде кремния. Другая проблема заключается в том, что сам SiC пробивается при высоких электрических полях в связи с образованием цепочек дефектов упаковки, но эта проблема может быть решена совсем скоро.

История светодиодов из SiC весьма примечательна: первые светодиоды с использованием SiC были продемонстрированы в 1907 г. Первые коммерческие светодиоды были также на основе карбида кремния. Желтые светодиоды из 3C-SiC были изготовлены в Советском Союзе в 1970-х гг., а синие (из 6H-SiC) по всему миру в 1980-х. Производство вскоре остановилось, потому что нитрид галлия показал в 10÷100 раз более яркую эмиссию. Эта разница в эффективности связана с неблагоприятной непрямой запрещенной зоной SiC, в то время как нитрид галлия имеет прямую запрещенную зону, которая способствует увеличению интенсивности свечения. Тем не менее SiC по-прежнему является одним из важных компонентов светодиодов – это популярная подложка для выращивания устройств из нитрида галлия, также он служит тепло-распределителем в мощных светодиодах.

Карбид кремния используется для производства графена с помощью графитизации при высоких температурах. Это производство рассматривается как один из перспективных методов синтеза графена в больших масштабах для практических применений.

ГЛАВА 13

ЭЛЕМЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Электроника прошла несколько этапов развития, за время которых сменилось несколько поколений элементной базы: дискретная электроника электровакуумных приборов, дискретная электроника полупроводниковых приборов, интегральная электроника микросхем (микроэлектроника), интегральная электроника функциональных микроэлектронных устройств (функциональная микроэлектроника).

Современный этап развития электроники характеризуется широким применением *интегральных микросхем* (ИМС). Это связано со значительным усложнением требований и задач, решаемых электронной аппаратурой, что привело к росту числа элементов в ней. Число элементов постоянно увеличивается. Разрабатываемые сейчас сложные системы содержат десятки миллионов элементов. В этих условиях исключительно важное значение приобретают проблемы повышения надежности аппаратуры и ее элементов, микроминиатюризация электронных компонентов и комплексная миниатюризация аппаратуры. Все эти проблемы успешно решает микроэлектроника.

Разработка любых ИМС представляет собой довольно сложный процесс, требующий решения разнообразных научно-технических проблем. Вопросы выбора конкретного технологического воплощения ИМС решаются с учетом особенностей разрабатываемой схемы, возможностей и ограничений, присущих различным способам изготовления, а также технико-экономического обоснования целесообразности массового производства.

Эти вопросы находят решение путем использования двух основных классов микросхем – полупроводниковых и гибридных. Оба эти класса могут иметь различные варианты структур, каждый из которых с точки зрения проектирования и изготовления обладает определенными преимуществами и недостатками. По своим конструктивным и электрическим характеристикам полупроводниковые и гибридные интегральные схемы дополняют друг друга и могут одновременно применяться в одних и тех же радиоэлектронных комплексах.

Современная микроэлектроника базируется на интеграции дискретных элементов электронной техники, при которой каждый элемент схемы формируется отдельно в полупроводниковом кристалле. При этом в основе создания ИМС лежит принцип элементной (технологической) интеграции, сопровождающийся микроминиатюризацией элементов (активных и пассивных) микросхемы. В ИМС можно выделить области,

представляющие собой активные (диоды, транзисторы) и пассивные (резисторы, конденсаторы, катушки индуктивности) элементы. В интегральной микроэлектронике сохраняется главный принцип дискретной электроники, основанной на разработке электрической схемы по законам теории цепей. Этот принцип неизбежно связан с ростом числа элементов микросхемы и межэлементных соединений по мере усложнения выполняемых ею функций.

Повышение степени интеграции микросхем и связанное с этим уменьшение размеров элементов имеет определенные пределы. Интеграция свыше нескольких сотен тысяч элементов (в отдельных случаях и миллионов) на одном кристалле оказывается экономически нецелесообразной и технологически трудновыполнимой.

Функциональная микроэлектроника предполагает принципиально новый подход, позволяющий реализовать определенную функцию аппаратуры без применения стандартных базовых элементов, основываясь непосредственно на физических явлениях в твердом теле. В этом случае локальному объекту твердого тела придаются такие свойства, которые требуются для выполнения данной функции, и промежуточный этап представления желаемой функции в виде эквивалентной электрической схемы не требуется. Функциональные микросхемы могут выполняться не только на основе полупроводников, но и на основе таких материалов, как сверхпроводники, сегнетоэлектрики, материалы с фотопроводящими свойствами и др. Для переработки информации можно использовать явления, не связанные с электропроводностью (например, оптические и магнитные явления в диэлектриках, закономерности распространения ультразвука и т. д.).

Таким образом, функциональная микроэлектроника охватывает вопросы получения специальных сред с наперед заданными свойствами и создания различных электронных устройств методом физической интеграции, т. е. использования таких физических принципов и явлений, реализация которых позволяет получить приборы со сложным схемотехническим или системотехническим функциональным назначением.

Изделия микроэлектроники – интегральные микросхемы различной степени интеграции, микросборки, микропроцессоры, мини- и микро-ЭВМ – позволили осуществить проектирование и промышленное производство функционально сложной радио- и вычислительной аппаратуры, отличающейся от аппаратуры предыдущих поколений лучшими параметрами, более высокой надежностью и длительным сроком службы, меньшими потребляемой энергией и стоимостью. Аппаратура на базе изделий микроэлектроники находит широкое применение во всех сферах деятельности человека. Созданию систем автоматического проектирования,

промышленных роботов, автоматизированных и автоматических производственных линий, средств связи и многому другому способствует микроэлектроника.

В настоящей главе рассмотрены основные элементы микроэлектроники, методы их изготовления и используемые материалы.

13.1 МДП-структуры

Структуры металл-диэлектрик-полупроводник, или сокращенно МДП-структуры, широким интересом к изучению их физических свойств обязаны появлению планарной технологии и развитию нового класса полупроводниковых приборов, работающих на основе эффекта поля, таких как приборы с зарядовой связью, полевые транзисторы с изолированным затвором, репрограммируемые элементы памяти с плавающим затвором и т. п. МДП-структуры позволяют анализировать основные процессы, протекающие в приборах такого рода, и являются чрезвычайно удобными объектами исследования. Устройство МДП-структуры следует из ее названия.

МДП-структура (рисунок 13.1) представляет собой монокристаллическую пластину полупроводника, называемую подложкой, закрытую с планарной стороны диэлектриком. Металлический электрод, нанесенный на диэлектрик, носит название затвора, а сам диэлектрик называется подзатворным. На обратную непланарную сторону полупроводниковой пластины наносится металлический электрод, называющийся омическим контактом. Довольно часто в качестве диэлектрика в МДП-структурах используют окислы, поэтому вместо МДП употребляется название МОП-структура.

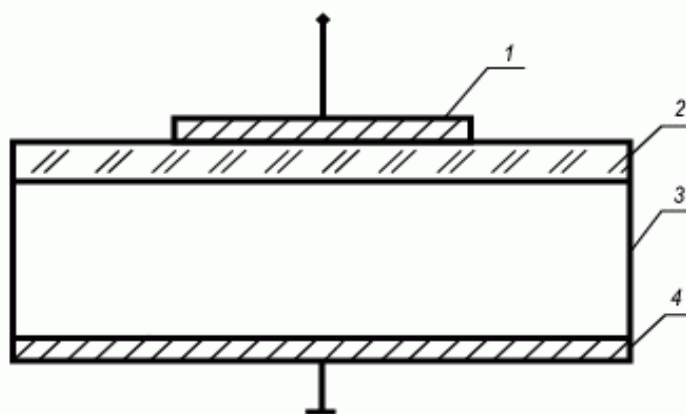


Рисунок 13.1 – Устройство МДП-структуры:
1 – затвор; 2 – подзатворный диэлектрик;
3 – полупроводниковая подложка; 4 – омический контакт

13.2 Гомо- и гетероструктуры

Гомопереход – контакт двух областей с разными типами проводимости (или концентрациями легирующей примеси) в одном и том же кристалле полупроводника. Различают переходы типа p - n или n - p , в которых одна из двух контактирующих областей легирована донорами, другая акцепторами, а также (n^+-n) -переходы (обе области легированы донорной примесью, но в разной степени; знак + означает большую степень легирования) и (p^+-p) -переходы (обе области легированы акцепторной примесью).

Гетероструктура – термин в физике полупроводников, обозначающий выращенную на подложке слоистую структуру из различных полупроводников, в общем случае отличающихся шириной запрещённой зоны. Между двумя различными материалами формируется гетеропереход, на котором возможна повышенная концентрация носителей, и отсюда – формирование вырожденного двумерного электронного газа. В отличие от гомоперехода обладает большей гибкостью в конструировании нужного потенциального профиля зоны проводимости и валентной зоны.

Для роста гомо- и гетероструктур используют разные методы, среди которых можно выделить два основных:

1 *Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) или молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)* – эпитаксиальный рост в условиях сверхвысокого вакуума. Позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими границами и с заданным профилем легирования. В установках МПЭ имеется возможность исследовать качество плёнок *in situ* (то есть прямо в камере во время роста). Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарно гладкой поверхностью. Технология молекулярно-пучковой эпитаксии была создана в конце 1960-х гг. Дж. Р. Артуром (J. R. Arthur) и Альфредом Чо (Alfred Y. Cho).

2 *Химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлорганических соединений (англ. Metalorganic chemical vapour deposition, МОСVD)* – метод получения материалов, в том числе эпитаксиальных плёнок полупроводников, путём термического разложения (пиролиза) металлорганических соединений, содержащих необходимые химические элементы. Например, арсенид галлия выращивают при использовании триметилгаллия $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и трифенилмышьяка $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$. В отличие от МЛЭ рост пленки происходит не в высоком вакууме, а из парогазовой смеси пониженного давления (от 2 до 100 кПа).

Первый метод позволяет выращивать гетероструктуры с прецизионной точностью (до атомного монослоя). Второй же не отличается такой

точностью, но по сравнению с первым методом обладает более высокой скоростью роста.

За развитие полупроводниковых гетероструктур для высокоскоростной оптоэлектроники российский ученый Жорес Алферов получил Нобелевскую премию по физике в 2000 г. В рамках развития нанотехнологий ведётся активное создание производств, связанных с гетероструктурами, а именно производство солнечных батарей и светодиодов.

13.3 Плёночные и гибридные интегральные схемы: основные понятия

Электронный элемент – это конструктивно самостоятельное образование, выполняющее одну элементарную функцию (резистор, конденсатор, катушка индуктивности).

Электронная схема реализуется на базе многих дискретных частей (запоминающий элемент, усилительный каскад, логический элемент).

Функциональный модуль появляется при соединении нескольких элементарных схем в одну конструктивно законченную сборочную единицу.

Узел – конструктивное объединение нескольких модулей.

Внедрение специальной технологии производства тонких слоев различной проводимости на изоляционной подложке либо целенаправленное изменение проводимости в определенных зонах полупроводникового материала позволило воплотить и объединить разные электрические функции в едином технологическом процессе. При установке такового элемента в корпус с необходимыми выводами получают *интегральную микросхему* (ИМС). Одна ИМС заменяет несколько элементарных схем, выполненных на базе дискретных частей.

В настоящее время употребляют две разновидности технологических действий производства ИМС: 1) тонкоплёночные процессы, 2) полупроводниковые процессы. Так как тонкоплёночная технология позволяет изготавливать лишь пассивные элементы, а полупроводниковая – активные элементы, то целесообразно употреблять их комбинацию. Это приводит к созданию гибридных ИМС.

Понятия *плёночная технология* включает в себя процессы термовакuumного испарения и катодного распыления, а также трафаретную печать.

Планарная технология – совокупность технологических операций, используемая при изготовлении планарных (плоских, поверхностных) полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Особенность планарной технологии состоит в том, чтобы после завершения каждой технологической операции восстанавливается плоская (планарная) форма

поверхности пластины, что позволяет создавать достаточно сложную структуру, используя конечный набор технологических операций.

Планарная технология обеспечивает возможность одновременного изготовления в едином технологическом процессе огромного числа дискретных полупроводниковых приборов или ИМС на одной подложке, что позволяет существенно снизить их стоимость. Также в случае изготовления на одной пластине идентичных приборов параметры всех приборов оказываются близкими. Ограничителем является только площадь подложки, поэтому диаметр подложек по мере развития технологий производства подложек стремятся увеличивать.

Пленочные ИМС имеют подложку (плату) из диэлектрика (стекло, керамика и др.). Пассивные элементы, т. е. резисторы, конденсаторы, катушки и межэлементные соединения, выполняются в виде разных пленок, нанесенных на подложку. Активные элементы (диоды, транзисторы) не делают пленочными. Таким образом, пленочные ИМС содержат лишь пассивные элементы.

Принято различать ИМС *тонкопленочные*, у которых толщина пленок не более 2 мкм, и *толстопленочные*, у которых толщина пленок существенно больше. Разница между этими ИМС заключается не столько в толщине пленок, сколько в различной технологии их нанесения. Тонкопленочные ИМС – это схемы, элементы которых совместно с межэлементными соединениями создаются в виде тонких пленок, (проводящих, резистивных, диэлектрических и полупроводниковых) разных материалов, осажденных на общей стеклянной или керамической подложке. Схемы подобного типа изготавливают напылением в вакууме через соответствующие маски. Подложки представляют собой диэлектрические пластинки толщиной 0,5÷1,0 мм, тщательно отшлифованные и отполированные.

При изготовлении *пленочных резисторов* на подложку наносят резистивные пленки. Если сопротивление резистора не должно быть очень большим, то пленка делается из металлического сплава высокого сопротивления, например, из нихрома. А для резисторов высокого сопротивления применяют смесь сплава металлов с керамикой. На концах резистивной пленки делают выводы в виде металлических пленок, которые являются проводниками, соединяющими резистор с другими элементами. Сопротивление пленочного резистора зависит от толщины, ширины и длины пленки, её материала.

Удельное сопротивление пленочных резисторов выражают в особых единицах – омах на квадрат, так как сопротивление данной пленки в форме квадрата не зависит от размеров этого квадрата. Действительно, если сделать сторону квадрата, к примеру, в два раза больше, то длина

пути тока возрастет вдвое, но и площадь поперечного сечения пленки для тока также возрастет вдвое, следовательно, сопротивление остается без изменения.

Тонкопленочные резисторы по точности и стабильности превосходят толстопленочные, но производство их сложнее и дороже. У тонкопленочных резисторов удельное сопротивление может быть от 10 до 300 Ом на квадрат. Точность их производства зависит от подгонки. Подгонка состоит в том, что резистивный слой каким-либо методом частично удаляется и сопротивление, сделанное умышленно несколько меньшим, чем необходимо, возрастает до требуемого значения. В течение долгого времени эксплуатации сопротивление этих резисторов незначительно меняется.

Толстопленочные резисторы имеют удельное сопротивление от 2 Ом до 1 МОм на квадрат. Их стабильность во времени хуже, чем у тонкопленочных резисторов.

Пленочные конденсаторы чаще всего изготавливают с двумя обкладками. Одна из них наносится на подложку, потом на нее наносят диэлектрическую пленку, а сверху размещают вторую обкладку, содержащую, так же как и первая, соединительные проводящие элементы. В зависимости от толщины диэлектрика конденсаторы бывают тонко- и толстопленочными. Диэлектриком традиционно служат оксиды кремния, алюминия либо титана. Удельная емкость может быть от десятков до тысяч пикофарад на квадратный миллиметр, и соответственно этому при площади конденсатора в 25 мм² достигаются номинальные емкости от сотен до десятков тысяч пикофарад. Точность производства таких конденсаторов составляет $\pm 15\%$.

Пленочные катушки делаются в виде плоских спиралей, чаще всего прямоугольной формы. Ширина проводящих полосок и просветов между ними составляет несколько десятков микрометров. Тогда создается удельная индуктивность 10÷20 мкГн/мм². На площади 25 мм² можно получить индуктивность до 0,5 мГн. Обычно такие катушки изготавливают с индуктивностью не более нескольких микрогенри. Увеличить индуктивность можно нанесением на катушку ферромагнитной пленки, которая будет выполнять роль сердечника.

Гибридные ИС (ГИС) – интегральные схемы, в которых используются плёночные пассивные элементы и навесные элементы (резисторы, конденсаторы, диоды, транзисторы), называемые компонентами ГИС. Электрические связи между элементами и компонентами осуществляются с помощью плёночного либо проволочного монтажа.

Навесными элементами в микроэлектронике называют миниатюрные, обычно бескорпусные диоды и транзисторы, представляющие собой самостоятельные элементы. Время от времени в гибридных ИС навесными

могут быть и некие пассивные элементы, к примеру, миниатюрные конденсаторы с такой большой емкостью, что их нереально выполнить в виде пленок. Это могут быть и миниатюрные трансформаторы. В некоторых вариантах в гибридных ИС навесными являются целые полупроводниковые ИМС. Проводники от транзистора либо от остальных навесных частей присоединяют к подходящим точкам схемы чаще всего способом термокомпрессии (провод при высокой температуре прижимают под большим давлением).

Гибридные ИС изготавливают следующим образом. Сначала подложку тщательно шлифуют и полируют. Потом наносят резистивные пленки, далее – нижние обкладки конденсаторов, катушки и соединительные полосы, после чего – диэлектрические пленки, а потом опять металлические. Навешивают («приклеивают») активные и остальные дискретные элементы и их выводы присоединяют к подходящим точкам схемы. Схему помещают в корпус и присоединяют к контактными штырькам корпуса. Осуществляют испытание схемы. Затем корпус герметизируют и маркируют, т. е. указывают нужные условные обозначения.

Разновидность гибридных ИС – так называемые *микросборки*. Обычно они содержат разные элементы, составляющие и интегральные схемы. Особенность микросборок состоит в том, что они являются изделиями частного использования, т. е. изготавливаются для конкретного типа аппаратуры. А обычные ГИС представляют собой изделия общего использования, пригодные для разных видов аппаратуры. Иногда микросборками также называют наборы нескольких активных либо пассивных элементов, находящихся в одном корпусе и имеющих самостоятельные выводы. Иначе эти наборы еще называют *матрицами*.

13.4 Материалы тонкопленочных ГИС

13.4.1 Контакты

При изготовлении полупроводниковых приборов и ИС для получения омических контактов к кремнию, межэлементных соединений и контактных площадок, а также электродов затвора МОП-структур широкое распространение получили пленки алюминия, что обусловлено следующими достоинствами этого металла:

- низкой стоимостью Al и возможностью использования для всех процессов металлизации одного металла, что значительно упрощает и удешевляет технологию и предотвращает возникновение гальванических эффектов;

- высокой электропроводностью пленок Al, близкой к электропроводности объемного материала; легкостью испарения Al в вакууме из вольфрамовых тиглей и электронно-лучевых испарителей;
- высокой адгезией Al к кремнию и его окислам; низкоомностью контакта Al с кремнием *p*- и *n*-типов проводимости;
- заметной растворимостью кремния в Al с образованием твердого раствора, почти не уменьшающего электропроводности;
- отсутствием в системе Al–Si химических соединений;
- химическим взаимодействием Al с SiO₂, частично остающимся на контактных площадках; химической стойкостью Al в окислительной среде и радиационной стойкостью;
- легкостью проведения фотолитографических операций для получения конфигурации проводящих дорожек с использованием травителей, не реагирующих с кремнием и двуокисью кремния; хорошей пластичностью Al и устойчивостью к циклическим изменениям температуры.

Наряду с перечисленными достоинствами металлизация алюминием обладает рядом существенных недостатков, важнейшими из которых являются следующие:

- малая величина энергии активации атомов Al, вызывающая электромиграцию при плотностях тока примерно 10^6 А/см² и повышенных температурах, в результате чего появляются пустоты в пленках;
- возможность короткого замыкания через диэлектрик в многоуровневых системах металлизации вследствие образования острых выступов на пленке в результате электромиграции и рекристаллизации Al;
- опасность гальванической коррозии Al при одновременном использовании других металлов;
- большая скорость диффузии Al по границам зерен, не допускающая использования приборов с металлизацией Al при температурах более 500 °С;
- интенсивное химическое взаимодействие Al с двуокисью кремния при температуре около 500 °С;
- низкая точка плавления в эвтектике систем алюминий–кремний около 577 °С;
- большое различие (в 6 раз) коэффициентов термического расширения Al и кремния;
- мягкость Al и, следовательно, невысокая механическая прочность пленок;
- невозможность присоединения выводов с помощью пайки;
- высокое пороговое напряжение в МОП-структурах в связи с большой работой выхода.

Из-за перечисленных недостатков алюминиевая металлизация не применяется в ИС и транзисторах с мелкими эмиттерными переходами, а также в МДП ИС для создания затворных электродов. Для этой цели применяют однослойные и многослойные системы из различных металлов (в том числе Al для получения верхнего слоя). Наиболее подходящими материалами являются вольфрам и молибден. В частности, вольфрам имеет практически одинаковый с кремнием температурный коэффициент сопротивления (ТКС), хороший омический контакт к кремнию *p*- и *n*-типов проводимости, малое (в 2,5 раза) отличие от алюминия по электропроводности, самое высокое из всех металлов значение энергии активации при самодиффузии, высокую температуру плавления эвтектики с кремнием, химическую инертность на воздухе и в водном растворе плавиковой кислоты, а также высокую твердость, что исключает возможность появления царапин на пленке.

Благодаря высокой температурной стойкости W его можно использовать для многоуровневой металлизации, чередуя слои двуокиси кремния с W. При термообработке на поверхности пленки не образуются холмики, и нет опасности короткого замыкания между токоведущими дорожками в многослойной металлизации. Кроме того, пленки W (также, как и пленки Mo) являются металлургическим барьером, препятствующим образованию межкристаллической структуры кремния и алюминия.

Недостатком металлизации W является трудность получения пленок (для чего обычно используют пиролиз гексофторида вольфрама) и их травления (в щелочном растворе ферроцианида). Оба эти процесса сложны и проводятся с использованием токсичных веществ. Кроме того, непосредственно к вольфраму невозможно подсоединить внешние выводы, поэтому поверх него на контактные площадки наносят какой-либо другой металл (Pt, Ni, Au, Cu, Al и др.).

13.4.2 Подложки

Материал, используемый для изготовления подложек, должен иметь однородный состав, гладкую поверхность (с чистотой обработки по 12÷14 классу), обладать высокой электрической и механической прочностью, быть химически инертным, обладать высокой теплостойкостью и теплопроводностью, коэффициенты термического расширения материала подложки и осаждаемой пленки должны быть близки по значению. Вполне понятно, что практически почти невозможно подобрать материалы для подложек, которые в равной степени удовлетворяли бы всем перечисленным требованиям.

В качестве подложек для гибридных ИС используют ситаллы, фото-ситаллы, высокоглиноземистую и бериллиевую керамику, стекло, полиимид, а также металлы, покрытые диэлектрической пленкой.

Ситаллы – стеклокерамические материалы, получаемые путем термообработки (кристаллизации) стекла. Большинство ситаллов получено в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ и $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ (где в качестве R могут быть Ca, Mg, Ba).

В отличие от большинства высокопрочных тугоплавких кристаллических материалов ситаллы обладают хорошей гибкостью при формировании. Их можно прессовать, вытягивать, прокатывать и отливать центробежным способом, причем они выдерживают резкие перепады температуры. Они имеют низкие диэлектрические потери, по электрической прочности не уступают лучшим сортам вакуумной керамики, и по механической прочности в 2÷3 раза прочнее стекла. Ситаллы непористы, газонепроницаемы и имеют незначительное газовыделение при высоких температурах.

Поскольку по своей структуре ситаллы многофазны, то при воздействии на них различных химических реактивов, применяемых, например, для очистки поверхности подложки от загрязнений, возможно глубокое селективное травление отдельных фаз, приводящее к образованию резкого и глубокого рельефа на поверхности подложки. Наличие шероховатостей на поверхности подложки снижает воспроизводимость параметров и надежность тонкопленочных резисторов и конденсаторов. Поэтому для уменьшения высоты и сглаживания краев микронеровностей иногда на подложку наносят грунтующий слой из материала, обладающего хорошими диэлектрическими и адгезионными свойствами, а также однородной структурой (например, слой монооксида кремния толщиной в несколько микрон).

Из *стекол* в качестве подложек применяются аморфные силикатные стекла, бесщелочное стекло С48-3, боросиликатное и кварцевое стекло. Силикатные стекла получают из жидкого расплава окислов путем их переохлаждения, в результате чего сохраняется структура жидкости, т. е. характерное аморфное состояние. Хотя в стеклах имеются области с кристаллической фазой (кристаллиты), они распределены хаотично по всей структуре, занимают малую часть объема и существенного влияния на аморфную природу стекла не оказывают.

Кварцевое стекло является однокомпонентным силикатным стеклом, состоит практически из одного оксида кремния и получается путем плавления его природных разновидностей. Оно имеет очень низкий коэффициент термического расширения, что определяет его исключительно высокую термостойкость. По сравнению с другими стеклами

кварцевое стекло инертно к действию большинства химических реагентов. Органические и минеральные кислоты (за исключением плавиковой и фосфорной кислот) любых концентраций даже при повышенной температуре почти не действуют на кварцевое стекло.

Керамические подложки находят ограниченное применение из-за высокой пористости. Достоинствами этих подложек являются высокая прочность и теплопроводность. Так, например, подложка из керамики на основе BeO обладает в 200÷250 раз более высокой теплопроводностью, чем стекло, поэтому при напряженных тепловых режимах целесообразно применять бериллиевую керамику. Помимо бериллиевой керамики применяют высокоглиноземистую (94 % Al_2O_3) керамику, плотный алюмооксид, стеатитовую керамику, а также глазурованную керамику на основе окиси алюминия. Следует отметить, что глазури имеют толщину менее 100 мкм, и поэтому не являются заметным барьером между пленкой и подложкой при невысоких уровнях мощности. Микронеровности необработанной керамики в сотни раз больше, чем у стекла, и достигают нескольких микрометров. Они могут быть значительно снижены путем полировки, однако при этом существенно загрязняется поверхность керамической подложки.

Наличие загрязнений на подложке оказывает существенное влияние как на адгезию, так и на электрофизические свойства пленок. Поэтому перед осаждением приходится тщательно очищать подложки, а также защищать их от возможности появления масляных пленок, которые могут возникнуть в результате миграции паров рабочих жидкостей из насосов. Эффективным способом очистки является ионная бомбардировка поверхности подложки в плазме тлеющего разряда. Для этого в рабочей камере вакуумной установки обычно предусматриваются особые электроды, на которые от маломощного высоковольтного источника подается напряжение в несколько киловольт. Электроды чаще всего изготавливают из алюминия, поскольку среди металлов он имеет самую низкую скорость катодного распыления.

Даже незначительное загрязнение подложки может полностью изменить условия роста пленки. Если загрязнения располагаются на подложке в форме небольших изолированных друг от друга островков, то в зависимости от того, какая энергия связи больше – между материалом пленки и материалом загрязнения или же между материалом пленки и подложкой – пленка может образоваться либо на этих островках, либо на обнаженной части подложки.

Адгезия пленки в очень сильной степени зависит от наличия окисного слоя, который может возникнуть в процессе осаждения между пленкой и подложкой. Такой окисный слой образуется, например, при осаждении

железа и никрома, чем и объясняется хорошая адгезия этих пленок. Пленки из золота, которое не подвержено окислению, имеют плохую адгезию, и поэтому между золотом и подложкой приходится создавать промежуточный подслои из материала с высокой адгезией. Желательно, чтобы образующийся слой окисла был сосредоточен между пленкой и подложкой. Если же окисел будет диспергирован по всей пленке или же будет располагаться на ее поверхности, то свойства пленки могут сильно измениться. На образование окислов сильное влияние оказывают состав остаточных газов в рабочем объеме установки и в особенности наличие паров воды.

13.4.3 Тонкопленочные резисторы

Если еще недавно тонкопленочные резисторы использовались главным образом при изготовлении гибридных ИС, то за последние годы они все шире начинают применяться в производстве монокристаллических ИС по совмещенной технологии. Замена диффузионных резисторов на тонкопленочные дает целый ряд преимуществ: низкий температурный коэффициент сопротивления, низкую паразитную емкость, более высокую радиационную стойкость, более высокую точность номинала и др.

Материалы, используемые при изготовлении резистивных пленок, должны обеспечивать возможность получения широкого диапазона стабильных во времени резисторов с низким ТКС, обладать хорошей адгезией, высокой коррозионной стойкостью и устойчивостью к длительному воздействию повышенных температур. При осаждении материала на подложке должны образовываться тонкие, четкие линии сложной конфигурации с хорошей повторяемостью рисунка от образца к образцу.

Резистивные пленки чаще всего имеют мелкозернистую дисперсную структуру. Наличие дисперсности в структуре пленок позволяет в первом приближении рассматривать их электросопротивление как суммарное сопротивление отдельных гранул и барьеров между ними, при котором характер общего сопротивления определяет величину и знак ТКС. Так, например, если преобладающим является сопротивление самих зерен, то проводимость пленки имеет металлический характер и ТКС будет положительным. С другой стороны, если сопротивление обусловлено прохождением электронов через промежутки между зернами (что обычно имеет место при малых толщинах пленки), то проводимость будет иметь полупроводниковый характер и ТКС соответственно будет отрицательным.

В производстве монокристаллических ИС используются главным образом высокоомные резисторы. Для того чтобы резисторы имели минимально возможные габариты, они должны изготавливаться с тем же разрешением и допуском, что и другие элементы ИС. Это исключает применение для

получения требуемой конфигурации резисторов свободных металлических масок и позволяет осуществлять ее только с помощью фотолитографии.

Процесс изготовления резисторов должен быть совмещен с основным технологическим процессом изготовления всей кремниевой ИС по планарной или эпитаксиально-планарной технологии. Так, например, резистивные пленки не должны быть чувствительны к присутствию на кремниевой пластинке нитрида кремния, фосфора, боросиликатного стекла и других материалов, используемых в производстве монокристаллических ИС. Они должны выдерживать сравнительно высокую температуру ($500 \div 550$ °С), которая имеет место в процессе герметизации ИС, и в некоторых случаях не должны изменять свои свойства под воздействием окислительной среды. В монокристаллических ИС для изготовления резисторов используют в основном нихром и тантал.

При изготовлении гибридных ИС используется значительно более широкая номенклатура материалов для тонкопленочных резисторов. В качестве низкоомных пленок с R_s от 10 до 300 Ом используют пленки хрома, нихрома и тантала. Получение пленок хрома с воспроизводимыми электрофизическими свойствами несколько затруднено его способностью образовывать соединения (особенно окисные) при взаимодействии с остаточными газами в процессе испарения и осаждения. Значительно более стабильными характеристиками обладают резисторы на основе хромоникелевого сплава (20 % Cr и 80 % Ni). Пленки тантала благодаря наличию различных его структурных модификаций имеют очень широкий диапазон поверхностных сопротивлений (от нескольких Ом до нескольких МОм). В качестве высокостабильного резистивного материала применяют также нитрид тантала.

Значительное расширение номиналов резисторов достигается путем применения металлокерамических пленок и пленок силицидов некоторых металлов. В этих системах в качестве металла чаще всего используется хром, а в качестве диэлектрика – оксиды, бориды, нитриды и силициды переходных металлов, а также окислы некоторых металлоидов. Пленки из дисилицида хрома, так же как и пленки из сплава кремния, хрома и никеля, имеют R_s до 5 кОм. У пленок на основе системы хром – монооксид кремния R_s в зависимости от содержания хрома может изменяться от единиц до сотен Ом.

13.4.4 Тонкопленочные конденсаторы

Тонкопленочные конденсаторы, несмотря на кажущуюся простоту трехслойной структуры, являются наиболее сложными и трудоемкими по сравнению с другими пленочными пассивными элементами.

В отличие от резисторов, контактных площадок и коммутации, при изготовлении которых достаточно произвести осаждение одного или двух слоев (подслоя и слоя), изготовление тонкопленочных конденсаторов требует по меньшей мере осаждения трех слоев: нижней обкладки, пленки диэлектрика и верхней обкладки (применение большего числа обкладок затрудняет процесс изготовления конденсаторов и увеличивает их стоимость).

Материал, используемый для изготовления диэлектрических пленок, должен иметь хорошую адгезию к металлам, используемым для обкладок конденсатора, быть плотным и не подвергаться механическому разрушению при воздействии температурных циклов, обладать высоким пробивным напряжением и малыми диэлектрическими потерями, иметь высокую диэлектрическую проницаемость, не разлагаться в процессе испарения и осаждения и обладать минимальной гигроскопичностью.

Самыми распространенными материалами, применяемыми в качестве диэлектрика в пленочных конденсаторах, являются монооксид кремния (SiO) и монооксид германия (GeO). В последние годы для этой цели стали применять алюмосиликатные, боросиликатные и антимонидогерманиевые стекла.

Наиболее перспективными диэлектриками являются композиционные стеклообразные соединения, поскольку для них имеется возможность изменять в широких пределах электрофизические, физико-химические и термодинамические свойства путем подбора состава стекла и реализации особенностей агрегатного состояния стеклообразных систем в тонкопленочных структурах металл-диэлектрик-металл.

13.5 Тонкие диэлектрические пленки

В современной микроэлектронике широко используются различные виды тонких диэлектрических пленок. Наиболее широко применяются тонкие пленки SiO_2 , Si_3N_4 и тонкие пленки поликристаллического кремния (которые, строго говоря, не являются диэлектрическими, но методы их получения аналогичны методам получения тонких пленок).

Диоксид кремния SiO_2 . Чаще всего применяется в качестве подзатворного диэлектрика. Наиболее распространенным способом получения тонких пленок SiO_2 является термическое окисление. Слой двуокиси кремния формируется на кремниевой пластине за счет химического взаимодействия в приповерхностной области полупроводника атомов кремния и кислорода. Кислород содержится в окислительной среде, с которой контактирует поверхность кремниевой подложки, нагретой в печи

до температуры $900 \div 1200$ °С. Однако в настоящее время толщина подзатворных диэлектриков снизилась более чем на порядок и приблизилась к $5 \div 10$ нм. Сформировать такие слои окисла обычным термическим окислением сложно, так как процессы нагрева и охлаждения полупроводниковых пластин в диффузионных печах очень инерционны, что не позволяет точно контролировать технологические режимы окисления и, следовательно, приводит к разбросу электрофизических параметров полупроводниковых структур.

Поэтому тонкие ($10 \div 20$ нм) и ультратонкие (менее 10 нм) слои окисла формируют методом быстрой термической обработки (БТО). Особенностью этого метода является быстрый нагрев и охлаждение подложек с использованием некогерентных источников света. Обработка полупроводниковых пластин осуществляется в режиме теплового баланса с длительностью нагрева от единиц до десятков секунд. Существенным достоинством технологии БТО является возможность отслеживать процесс окисления в реальном режиме времени с точностью до долей секунды.

Но и это не решает всех проблем. При дальнейшей миниатюризации микросхем на основе SiO_2 возникает еще одна проблема: при уменьшении толщины подзатворного диэлектрика до 1 нм и ниже токи утечки возрастают экспоненциально. Для преодоления этого ограничения в качестве подзатворного диэлектрика используют диоксид гафния HfO_2 , а также другие диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью. Преимуществами HfO_2 являются: относительно высокая величина диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 25$) при большой ширине запрещенной зоны ($E_g \approx 5,7$ эВ) и термодинамически стабильная граница раздела с кремнием.

Нитрид кремния Si_3N_4 . Наряду с защитными диэлектрическими пленками диоксида кремния в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем все более широкое применение находят пленки нитрида кремния. Пленки нитрида кремния обладают меньшей проницаемостью для диффузантов, используемых в обычной планарной технологии, чем пленки диоксида кремния. Поэтому пленки нитрида кремния получаются более тонкими. Это является важным фактором для фотолитографии, способствующим увеличению ее разрешающей способности. Пленки нитрида кремния можно выращивать во много раз быстрее, чем пленки диоксида кремния, и при более низких температурах. Их можно выращивать различными способами, например:

- реакцией взаимодействия кремния с азотом (или аммиаком);
- реакцией взаимодействия силана (SiH_4) с аммиаком;
- методом открытой трубы;
- методом реактивного катодного осаждения.

Нитрид кремния используется в микроэлектронике для маскирования поверхности кремниевой подложки при проведении процессов локальной диффузии, локального окисления, локального травления, а также для защиты готовых структур от окружающей среды.

13.6 Толстопленочные интегральные микросхемы

Толстопленочными называются интегральные микросхемы с толщиной пленок $10\div 70$ мкм, изготавливаемые методами трафаретной печати (сеткография).

Сущность процесса изготовления толстопленочных микросхем заключается в нанесении на керамическую подложку специальных проводниковых, резистивных или диэлектрических паст путем продавливания их через сетчатый трафарет с помощью ракеля и в последующей термообработке (вжигании) этих паст, в результате чего образуется прочная монолитная структура.

Проводниковые и резистивные пасты состоят из порошков металлов и их окислов, а также содержат порошки низкоплавких стекол (стеклянную фритту). В диэлектрических пастах металлические порошки отсутствуют. Для придания пастам необходимой вязкости их замешивают на органических связующих веществах (этил-целлюлоза, вазелины).

При вжигании паст стеклянная фритта размягчается, обволакивает и затем при охлаждении связывает проводящие частицы проводниковых и резистивных паст. Диэлектрические пасты после термообработки представляют однородные стекловидные пленки.

Относительная простота технологии при сравнительно низких затратах на оборудование и материалы, достаточно высокая эксплуатационная надежность и другие достоинства толстопленочных микросхем способствуют увеличению их производства и расширению областей применения. Конструктивно подобные микросхемы выполняются в виде наборов резисторов или конденсаторов, а также в виде гибридных микросхем, т. е. могут содержать навесные активные и пассивные компоненты. Широкое применение находит толстопленочная многоуровневая разводка межэлементных соединений в гибридных микросхемах.

13.6.1 Подложки толстопленочных ИМС

Для изготовления подложек обычно используют керамические материалы или стекла. Чаще всего употребляют керамику на основе 96 %-ной поликристаллической окиси алюминия. Для мощных микросхем применяют

также бериллиевую керамику, обладающую хорошей теплопроводностью, но требующую особых мер обеспечения безопасности при обработке вследствие ее токсичности.

Точность получаемого в процессе трафаретной печати рисунка микросхемы в значительной степени зависит от плоскостности поверхности подложки и ее шероховатости. Максимальная кривизна поверхности (*макронеровность*) не должна превышать 4 мкм на 1 мм длины. Шероховатость (*микронеровность*) рабочей поверхности подложки должна быть не ниже восьмого класса ($R_a = 0,32 \div 0,63$ мкм). Необходимо также иметь в виду, что слишком малая шероховатость может приводить к ухудшению адгезии наносимых пленок.

Размеры плат определяются конкретной конструкцией применяемых корпусов микросхем. Рекомендуются размеры 8×15 мм², 10×16 мм² и кратные им. Толщина плат составляет 0,6 мм.

13.6.2 Толстопленочные проводниковые пленки

Толстопленочные проводниковые пленки должны обладать следующими качествами: высокой проводимостью; хорошей адгезией к подложке (данное требование является общим для всех пленок); совместимостью с резистивными пастами для обеспечения электрического контакта; совместимостью с диэлектрическими пастами для создания конденсаторов и многослойной разводки соединений; возможностью присоединения навесных компонентов и внешних выводов микросхемы термокомпрессией, ультразвуковой сваркой или пайкой.

Проводниковые пасты могут изготавливаться на основе золота, золота–платины, золота–палладия, палладия–серебра, индия, рения. В последние годы активно исследуется возможность изготовления проводниковых паст на основе неблагородных металлов – меди, никеля.

Толщина слоя проводника на основе композиции палладий–серебро составляет $10 \div 25$ мкм, минимальная ширина (длина) проводника колеблется в пределах $0,15 \div 0,20$ мм при нанесении пасты на керамику и $0,20 \div 0,30$ мм при нанесении на слой диэлектрика. Минимальное расстояние между проводниковыми элементами $0,05 \div 0,20$ мм в зависимости от рецептурного состава пасты. Сопротивление квадрата проводниковой пленки на основе данной композиции колеблется в пределах $0,05 \div 5,00$ Ом/кв.

Пасты на основе золота обеспечивают наиболее низкое поверхностное сопротивление в пределах $0,001 \div 0,003$ Ом/кв, а на основе композиции золото–платина – менее 0,1 Ом/кв. Золотосодержащая проводниковая паста позволяет изготавливать дорожки шириной 125 мкм с расстоянием

между ними 175 мкм при толщине пленки 12 мкм. Максимальная точность изготовления пленочных элементов из проводниковых паст на основе палладий–серебро находится в пределах $\pm 0,1$ мм.

13.6.3 Толстопленочные резисторы

Резистивные толстопленочные элементы должны обеспечивать: широкий диапазон номиналов сопротивлений; высокую точность получения номиналов сопротивлений; высокую временную и температурную стабильности сопротивлений резисторов; хороший электрический контакт с проводниковыми элементами микросхем. Среди названных требований важнейшее значение имеет требование температурной стабильности, которая характеризуется температурным коэффициентом сопротивления (ТКС).

Резистивные пасты приготавливают на основе композиции палладий–серебро. Они обеспечивают номинальные сопротивления резисторов от 25 Ом до 1 МОм. Сопротивление квадрата резистивной пленки соответствует следующему ряду значений: 5, 100, 500, 1 000, 3 000, 6 000, 20 000, 50 000 Ом/кв.

В последнее время разработаны пасты, обладающие повышенной температурной и временной стабильностью. В их состав входят такие редкие металлы, как рутений и иридий, а также платина. Обычная толщина резистивных пленок $18\div 25$ мкм.

13.6.4 Диэлектрические элементы

Диэлектрические пленки в толстопленочных микросхемах применяются в качестве диэлектриков конденсаторов, межслойной изоляции и защитных слоев.

Диэлектрики толстопленочных конденсаторов должны обеспечивать высокие значения удельной емкости; широкий диапазон номинальных значений емкости; высокое пробивное напряжение; малый температурный коэффициент емкости (ТКЕ); малые диэлектрические потери; высокую временную стабильность.

Диэлектрические пасты для конденсаторов изготавливают на основе смеси керамических материалов и флюсов. Толщина пленки после термической обработки составляет $40\div 60$ мкм.

Используя пленки, обеспечивающие удельную емкость $C_0 = 3700$ пФ/см², изготавливают конденсаторы с номинальной емкостью от 500 до 300 пФ, а пленки с $C_0 = 10\,000$ пФ/см² позволяют изготавливать конденсаторы с номинальной емкостью в диапазоне от 100 до 2 500 пФ. Погрешность

номинальной емкости конденсаторов обычно составляет $\pm 15\%$. Пробивное напряжение не менее 150 В.

Величина диэлектрической проницаемости для диэлектрических паст конденсаторов на основе композиции «титанат бария – окись титана – окись алюминия – легкоплавкое стекло» составляет от 10 до 2 000.

Расчетная площадь верхней обкладки конденсатора определяется по формуле

$$S = C/C_0,$$

где C – номинальное заданное значение емкости;

C_0 – удельная емкость.

Нижняя обкладка конденсатора должна выступать за край верхней не менее чем на 0,3 мм, пленка диэлектрика должна выступать за край нижней обкладки не менее чем на 0,2 мм. Толсто пленочные конденсаторы в некоторых случаях допускают подгонку воздушно-абразивной струей, при этом погрешность составляет не более 1 %. В настоящее время разрабатываются способы лазерной подгонки конденсаторов. Пасты верхних обкладок должны быть инертны к лужению.

13.6.5 Межслойная и защитная изоляция

Пасты для межслойной изоляции и защиты от внешней среды изготавливают из низкоплавкого стекла и глинозема. Толщина диэлектрического слоя составляет от 30 до 70 мкм, удельная емкость – от 150 до 200 пФ/см², пробивное напряжение – 500 В.

Диэлектрическая проницаемость паст для изоляции и защиты находится в пределах от 10 до 15. Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте от 1 кГц до 1,5 МГц не превышает $25 \cdot 10^{-4}$. Сопротивление изоляции более 10^{12} Ом при постоянном напряжении 100 В.

Для многослойной сложной разводки межэлементных соединений используют кристаллизующееся стекло. В целях удобства сортировки различных микросхем на операциях сборки применяют разноцветные защитные пасты.

РАЗДЕЛ 4. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ГЛАВА 14

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Магнетизм – общее название эффектов взаимодействия электрических токов между собой, магнитов между собой, а также токов и магнитов.

14.1 Терминология

Описание магнитных свойств твердых тел требует использования специальной терминологии, основные понятия которой приведены ниже.

Магнитное поле – силовое поле, действующее на движущиеся электрические заряды и на конденсированные тела, обладающие магнитным моментом. Термин «магнитное поле» введен в 1845 г. М. Фарадеем.

Магнитное поле в веществе характеризуется двумя векторными величинами: магнитной индукцией и напряженностью магнитного поля. *Магнитная индукция* \mathbf{B} – среднее результирующее магнитное поле в веществе (единица измерения – тесла, Тл). *Напряженность магнитного поля* \mathbf{H} – силовая характеристика магнитного поля, определяет вклад внешних источников поля в магнитную индукцию образца [А/м]. Вектор $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ является функцией радиус-вектора \mathbf{r} наблюдаемой точки и времени t . В вакууме $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Г/м – магнитная постоянная.

Источниками магнитных полей являются электрические токи, переменные электрические поля и магнитные моменты. *Магнитный момент* – векторная величина, характеризующая вещество как источник магнитного поля. Магнитный момент создают протекающие в структуре вещества замкнутые электрические токи и упорядоченно ориентированные магнитные моменты его атомных частиц. У последних различают орбитальные магнитные моменты (например, у электронов в атомах) и спиновые, связанные со спином частицы. Магнитный момент конденсированного тела определяется векторной суммой магнитных моментов частиц, из которых оно состоит. Единица магнитного момента – *магнетон*. Квант магнитного момента равен *магнетону Бора* $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл (назван по имени создателя современной физики Н. Бора).

Магнитный поток – поток вектора магнитной индукции, проходящий через поверхность площадью S : $\Phi = \int_S \mathbf{B}_n dS$, где B_n – проекция

вектора \mathbf{B} на нормаль к малой площадке dS , в пределах которой $\mathbf{B} = \text{const}$. Единица магнитного потока – вебер, $1 \text{ Вб} = 1 \text{ Тл} \cdot \text{м}^2$.

Намагниченность – характеристика магнитного состояния вещества $[\text{А/м}]$, средняя плотность его магнитного момента или магнитный момент единицы объема образца: $\mathbf{J} = \mathbf{M} / V$, где \mathbf{M} – магнитный момент, V – объем. Индукция \mathbf{B} связана с напряженностью магнитного поля и намагниченностью соотношением

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{J}). \quad (14.1)$$

Магнитодвижущая сила (намагничивающая сила) – характеристика способности источников магнитного поля создавать магнитные потоки. *Намагничивание* – процессы установления намагниченности, протекающие в веществе при действии на него внешнего магнитного поля.

Магнитное насыщение (намагниченность насыщения) – достижение максимального возможного для данного вещества значения намагниченности \mathbf{J}_∞ , не изменяющегося при дальнейшем росте намагничивающего поля. В состоянии насыщения все имеющиеся в веществе элементарные магнитные моменты ориентированы вдоль \mathbf{H} .

Магнитная восприимчивость – безразмерная величина, характеризующая связь между намагниченностью (магнитным моментом) вещества и напряженностью магнитного поля в нем. В *магнитоэстатических полях*, напряженность которых со временем не изменяется по величине и направлению, восприимчивость $\chi = \mathbf{J}/\mathbf{H}$, безразмерная величина.

Магнитная проницаемость μ характеризует реакцию вещества на воздействие внешнего магнитного поля и связана с магнитной восприимчивостью: $\mu = 1 + \chi$. Для однородной изотропной среды магнитная проницаемость связывает векторы магнитной индукции и напряженности магнитного поля соотношением:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}. \quad (14.2)$$

Магнитотепловые явления – изменение теплового состояния конденсированных тел (внутренней энергии, температуры) при изменении их магнитного состояния (намагничивании и перемангничивании). *Магнитокалорический эффект* – изменение температуры образца под действием магнитного поля. Как правило, в условиях теплоизоляции намагничивание приводит к увеличению температуры вещества, а размагничивание – к ее снижению.

Магнитный резонанс – избирательное поглощение веществом электромагнитных волн определенной частоты вследствие изменения ориентации магнитных моментов частиц вещества.

Магнитная цепь – совокупность источников магнитного потока и конденсированных тел, через которые он замыкается. *Магнитное сопротивление* (магниторезистивный эффект) – характеристика магнитной цепи, отношение магнитодвижущей силы в цепи к созданному в ней магнитному потоку $[A/B\phi]$. *Магнитопровод* – элемент магнитной цепи, предназначенный для локализации потока магнитной индукции и изготовленный из материала с высокой магнитной проницаемостью.

Содержание прочих терминов, в частности, касающихся применения магнитных свойств материалов для электроники, будет раскрыто по мере изложения материала главы.

14.2 Магнетики

Огромное число атомов, из которых построена структура вещества, обуславливает практически неисчерпаемое разнообразие магнитных свойств конденсированных тел. Для обозначения таких тел употребляют общий термин «магнетики». *Магнетик* – вещество, у которого обнаружены какие-либо магнитные свойства. Множество типов магнетиков – следствие разнообразия магнитных свойств микрочастиц, образующих магнетик, взаимодействий частиц, наличия фаз в составе магнетика и др.

Магнетики классифицируют, прежде всего, по признаку магнитной восприимчивости χ : вещества с $\chi < 0$ называют *диамагнетиками*, с $\chi > 0$ – *парамагнетиками*, а с $\chi \gg 0$ – *ферромагнетиками*.

Более глубокая физическая классификация магнетиков основана на признаках магнитной атомной структуры кристалла. *Магнитная атомная структура* – упорядоченное пространственное расположение магнитных атомов кристалла, имеющих собственные магнитные моменты. Элементом структуры магнитоупорядоченного кристалла является *магнитная ячейка*, параллельными переносами которой в трех измерениях (трансляциями) можно полностью воспроизвести магнитную атомную решетку кристалла. По этому критерию различают твердые тела:

- с ферромагнитной атомной структурой, имеющие ненулевой суммарный магнитный момент атомов $\mu_J \neq 0$, векторы магнитных моментов которых параллельны и одинаково ориентированы;
- с антиферромагнитной структурой, $\mu_J = 0$;
- с ферримагнитной структурой ($\mu_J \neq 0$), в которой векторы магнитных моментов атомов образуют несколько магнитных подрешеток с нескомпенсированными магнитными моментами.

14.2.1 Диамагнетизм

Диамагнетизм (греч. приставка *dia* означает здесь расхождение силовых линий) – свойство вещества намагничиваться навстречу направлению действующего на него внешнего магнитного поля.

Действие магнитного поля на электронную оболочку атома обуславливает добавочное круговое движение электронов, возникающее в силу закона электромагнитной индукции. Индуцированные круговые токи создают в каждом атоме индуцированный магнитный момент. Согласно правилу Ленца, он направлен противоположно внешнему магнитному полю, независимо от того, имелся ли у атома собственный магнитный момент или нет. Поэтому диамагнетизм свойственен всем веществам.

Диамагнетик – вещество, намагничивающееся во внешнем магнитном поле напряженностью H в направлении, противоположном H . Намагниченность, связанная с диамагнетизмом, обычно невелика. В отсутствие внешнего магнитного поля диамагнетик немагнитен. Магнитная восприимчивость диамагнетиков всегда отрицательна ($\chi < 0$), мала по абсолютной величине, слабо зависит от напряженности поля и от температуры (таблица 14.1).

Таблица 14.1 –Магнитная восприимчивость некоторых диамагнетиков

Вещество	- χ , 10^{-6}
Водород	4,0
Германий	7,7
Азот	12,0
Вода	13,0
Поваренная соль	30,0
Ацетон	33,8
Глицерин	57,1

Типичными диамагнетиками являются инертные газы, N_2 , H_2 , Si, P, Bi, Zn, Cu, Au, Ag, многие органические и неорганические соединения. У этих веществ электронные оболочки атомов или молекул целиком заполнены и не обладают постоянным магнитным моментом, так как при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов взаимно скомпенсированы.

Сверхпроводники имеют наибольшее по абсолютной величине значение магнитной восприимчивости ($\chi = -1/4\pi$) и магнитную индукцию, равную нулю. Это значит, что магнитное поле не проникает в сверхпроводник (см. 2.4).

14.2.2 Парамагнетизм

Парамагнетизм (от греч. *para* – возле, рядом) – свойство вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле в направлении поля. Это значит, что внутри *парамагнетика* – вещества с положительной магнитной восприимчивостью ($\chi > 0$) – к действию внешнего поля прибавляется действие намагниченности. В отсутствие внешнего поля намагниченность парамагнетиков равна нулю, следовательно, они не имеют упорядоченного расположения и ориентации атомных магнитных моментов, т. е. не обладают магнитной атомной структурой. Термин «парамагнетизм» ввел в 1845 г. М. Фарадей.

Во внешнем поле магнитные моменты атомов в парамагнетиках ориентируются по полю. С его ростом намагниченность (магнитный момент) парамагнетиков растет по закону $J = \chi H$, и в сильном поле наступает магнитное насыщение.

Магнитная восприимчивость парамагнетиков положительна, в слабых полях практически не зависит от H , но очень сильно зависит от температуры. Ее абсолютное значение невелико (таблица 14.2).

Таблица 14.2 – Магнитная восприимчивость парамагнетиков

Вещество	$\chi, 10^{-6}$	Вещество	$\chi, 10^{-6}$	Вещество	$\chi, 10^{-6}$
Al	16,7	Ti	161	MnO	4 850
Li	24,6	V	296	CuCl ₂	1 080
Na	16,1	U	414	FeCl ₂	14 750
K	21,4			NiSO ₄	4 005

14.2.3 Ферромагнетизм и ферримагнетизм

Ферромагнетизм – магнитоупорядоченное состояние вещества, в котором большинство атомных магнитных моментов параллельны и одинаково направлены, так что вещество обладает самопроизвольной (спонтанной) намагниченностью. Ферромагнетизм устанавливается при отсутствии внешнего магнитного поля при температуре ниже точки Кюри (T_C), выше которой спонтанная намагниченность исчезает и ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Ферромагнетики – вещества, в которых имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов или магнитных моментов коллективизированных электронов (рисунок 14.1). Векторы атомных

магнитных моментов коллинеарны, т. е. лежат на одной или на параллельных прямых.

Антиферромагнетиками называют вещества, в которых соседние атомные моменты расположены антипараллельно. Антиферромагнетизм имеет место в кристаллах Cr и Mn, ряде редкоземельных металлов (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), а также в многочисленных соединениях и сплавах с участием элементов переходных групп. В магнитном отношении кристаллическая решётка этих веществ разбивается на так называемые магнитные подрешётки, векторы самопроизвольной намагниченности J_i которых либо антипараллельны (коллинеарная антиферромагнитная связь), либо направлены друг к другу под углами, отличными от 0° и 180° .

Если суммарный момент всех магнитных подрешёток в антиферромагнетике равен нулю, то имеет место скомпенсированный антиферромагнетизм. Если же имеется отличная от нуля разностная самопроизвольная намагниченность, то наблюдается нескомпенсированный антиферромагнетизм, или *ферримагнетизм*, который реализуется главным образом в кристаллах оксидов металлов с кристаллической решёткой типа шпинели, граната, перовскита и других минералов (их называют ферритами). Эти тела (обычно полупроводники и изоляторы) по магнитным свойствам похожи на обычные ферромагнетики.

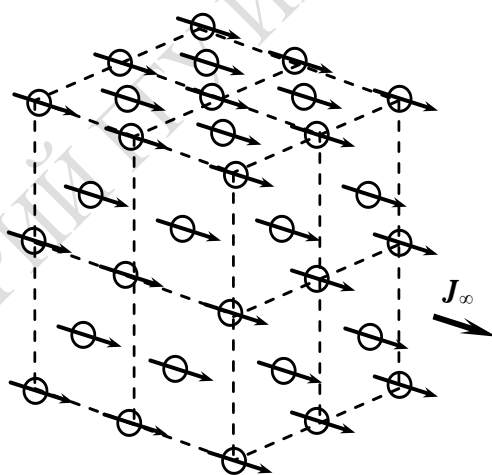


Рисунок 14.1 – Ферромагнитная коллинеарная атомная структура в гранецентрированной кубической решетке.

Стрелками обозначены направления атомных магнитных моментов.

J_∞ – вектор суммарной предельной намагниченности единицы объема вещества

Ось лёгкого намагничивания (ОЛН) – направление в ферро- или ферримагнитном образце, вдоль которого работа намагничивания образца до насыщения, производимая внешним магнитным полем, минимальна.

Если внешнее поле на образец не действует, то намагниченность в каждом домене образца направлена вдоль ОЛН.

В ферромагнитных монокристаллах ОЛН совпадают с главными кристаллографическими осями (например, в железе – с тетрагональными типа [100], в никеле – с тригональными [111], в кобальте – с гексагональной [0001]). При наложении на ферромагнитный монокристалл внешних напряжений (сжатие, растяжение) направления ОЛН могут измениться, а в поликристаллическом образце даже образоваться вновь. Наличие ОЛН является прямым следствием магнитной анизотропии ферромагнитных веществ.

14.3 Точка Кюри

Точка Кюри, или температура Кюри T_C – температура фазового перехода II рода, связанного со скачкообразным изменением свойств симметрии вещества (например, магнитной – в ферромагнетиках, электрической – в сегнетоэлектриках, кристаллохимической – в упорядоченных сплавах). При температуре ниже точки Кюри ферромагнетики обладают самопроизвольной (спонтанной) намагниченностью и определённой магнитно-кристаллической симметрией. В точке Кюри ($T = T_C$) интенсивность теплового движения атомов ферромагнетика оказывается достаточной для разрушения его самопроизвольной намагниченности («магнитного порядка») и изменения симметрии, в результате ферромагнетик становится парамагнетиком. Аналогично у антиферромагнетиков при $T = T_C$ (в так называемой *антиферромагнитной точке Кюри* или *точке Нееля*) происходит разрушение характерной для них магнитной структуры (магнитных подрешёток), и антиферромагнетики становятся парамагнетиками. В сегнетоэлектриках при $T = T_C$ тепловое движение атомов сводит к нулю самопроизвольную упорядоченную ориентацию электрических диполей элементарных ячеек кристаллической решётки. В упорядоченных сплавах в точке Кюри (её называют в случае сплавов также *точкой Курнакова*) степень дальнего порядка в расположении атомов (ионов) компонентов сплава становится равной нулю.

Таким образом, во всех случаях фазовых переходов II рода (типа точки Кюри) при $T = T_C$ в веществе происходит исчезновение того или иного вида атомного «порядка» (упорядоченной ориентации магнитных или электрических моментов, дальнего порядка в распределении атомов по узлам кристаллической решётки в сплавах и т. п.). Вблизи точки Кюри в веществе происходят специфические изменения многих физических свойств (например, теплоёмкости, магнитной восприимчивости

и др.), достигающие максимума при $T = T_C$, что обычно и используется для точного определения температуры фазового перехода.

Выше T_C ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние, а в некоторых случаях (редкоземельные металлы) – в антиферромагнитное. Температурный ход магнитной проницаемости μ (или восприимчивости χ) ферромагнетиков имеет явно выраженный максимум вблизи T_C . При $T > T_C$ восприимчивость обычно следует закону Кюри–Вейса. При намагничивании ферромагнетиков изменяются их размеры и форма (*магнитострикция*). Поэтому кривые намагничивания и петли гистерезиса зависят от внешних напряжений. Наблюдаются также аномалии в величине и температурной зависимости упругих постоянных, коэффициентов линейного и объёмного расширения. При адиабатическом намагничивании и размагничивании ферромагнетики изменяют свою температуру (*магнитное охлаждение*).

14.4 Процессы при намагничивании ферромагнетиков

В ферромагнетике при действии на него внешним магнитным полем протекают процессы, приводящие к возрастанию намагниченности ферромагнетика в направлении поля. В состоянии полного размагничивания ферромагнитный образец состоит из небольших областей (*доменов*) объёмом $10^{-9} \div 10^{-6} \text{ см}^3$, иногда до 10^{-3} см^3 , каждая из которых намагничена до насыщения J_s , но при этом векторы самопроизвольной намагниченности доменов \mathbf{J}_s располагаются так, что суммарная намагниченность образца $\mathbf{J} = 0$.

Переориентация векторов намагниченности доменов в направлении приложенного поля включает процессы смещения, вращения и парапроцесс.

Процесс смещения в многодоменном ферромагнетике заключается в перемещении границ между доменами; объём доменов, векторы \mathbf{J}_s которых составляют наименьший угол с направлением напряжённости магнитного поля \mathbf{H} , при этом увеличивается за счёт соседних доменов с энергетически менее выгодной ориентацией \mathbf{J}_s относительно поля.

Процесс вращения состоит в повороте векторов \mathbf{J}_s в направлении поля \mathbf{H} . Причиной возможной задержки или ускорения процесса вращения является магнитная анизотропия ферромагнетика (первоначально векторы \mathbf{J}_s доменов направлены вдоль осей лёгкого намагничивания, в общем случае не совпадающих с направлением \mathbf{H}). При полном совпадении \mathbf{J}_s с направлением \mathbf{H} достигается так называемое техническое *магнитное насыщение*, равное величине J_s ферромагнетика при данной температуре.

Магнитная анизотропия связана с анизотропным характером магнитного взаимодействия между атомными носителями магнитного момента в веществах. В поликристаллических твёрдых телах магнитная анизотропия в макромасштабе обычно не проявляется. Напротив, в монокристаллах магнитная анизотропия приводит к большим наблюдаемым эффектам, например, к различию величины магнитной восприимчивости ферромагнетиков вдоль различных направлений в кристалле (рисунок 14.2.).

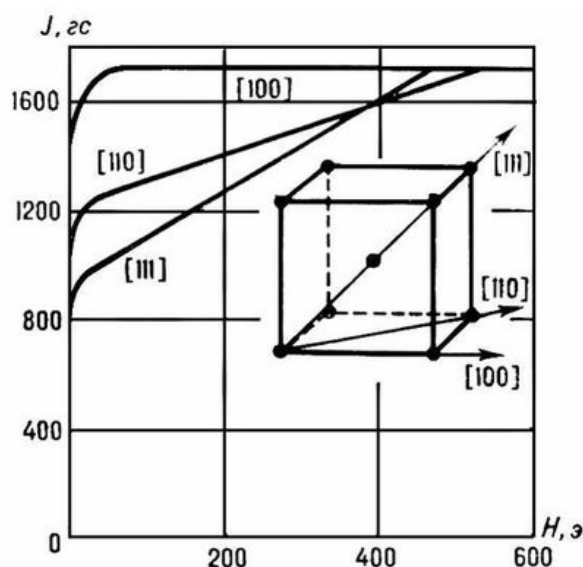


Рисунок 14.2 – Магнитная анизотропия кубических монокристаллов железа. Приведены кривые намагничивания для трёх главных кристалло-графических осей $[100]$, $[110]$ и $[111]$ ячейки кристалла железа

Особенно велика магнитная анизотропия в монокристаллах ферромагнетиков, где она проявляется в наличии осей лёгкого намагничивания, вдоль которых направлены векторы самопроизвольной намагниченности J_s ферромагнитных доменов. Мерой магнитной анизотропии для данного направления в кристалле является работа намагничивания внешнего магнитного поля, необходимая для поворота вектора J_s из положения вдоль оси наиболее лёгкого намагничивания в новое положение – вдоль внешнего поля.

Парапроцесс заключается в выстраивании вдоль поля элементарных магнитных моментов, которые из-за дезориентирующего действия теплового движения были отклонены от направления J_s в доменах. При этом величина намагниченности J ферромагнетика стремится к её значению при абсолютном нуле. Парапроцесс в большинстве случаев даёт очень малый прирост намагниченности, поэтому намагниченность

ферромагнетиков определяется в основном процессами смещения и вращения.

Если намагничивание ферромагнетика осуществлять при монотонном и медленном возрастании поля из состояния полного размагничивания ($J = 0, H = 0$), то полученную зависимость $J(H)$ называют *кривой первого намагничивания*. Эту кривую обычно подразделяют на 5 участков (рисунок 14.3).

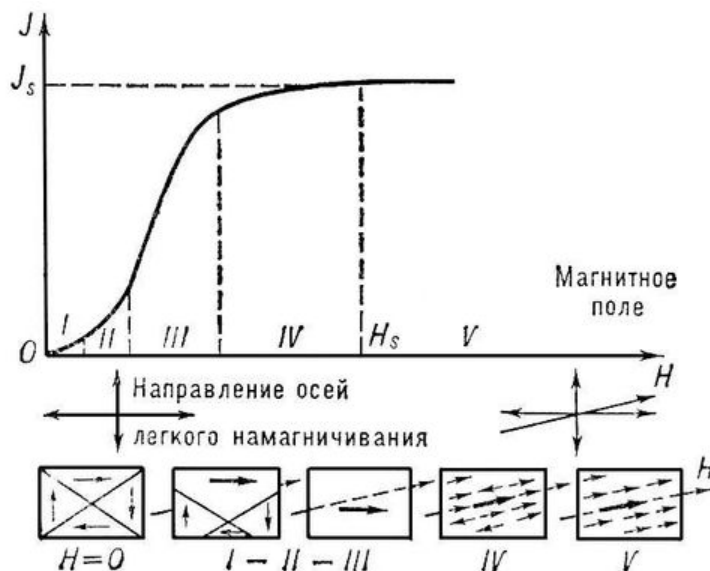


Рисунок 14.3 – Кривая первого намагничивания и схематическое изображение процессов намагничивания в многодоменном ферромагнетике:

I – область обратимого намагничивания; II – область Рэлея;

III – область наибольших проницаемостей; IV – область приближения к насыщению; V – область парапроцесса

Магнитная восприимчивость ферромагнетиков положительна ($\chi > 0$) и может достигать значений $\chi = 10^4 \div 10^5$. Намагниченность J растет с величиной внешнего магнитного поля нелинейно и в полях $H = 0,01 \div 1,25$ А/м может достигать магнитного насыщения. Величина J зависит также от «магнитной предыстории» образца, что обуславливает неоднозначность функции $J(H)$ или магнитный гистерезис.

На рисунке 14.4 приведена типичная *кривая магнитного гистерезиса* в ферромагнетике. Из точки 0 ($H = 0, J = 0$) с увеличением H значение J растет по кривой I – основной кривой намагничивания – и в сильном поле $H \geq H_m$ становится практически постоянным и равным намагниченности насыщения J_s (ей соответствует значение индукции насыщения $B = \mu_0 (H_m + J_s)$). При уменьшении H обратный ход зависимости $J(H)$ не соответствует кривой I, а при $H = 0$ намагниченность не возвращается

к значению $J = 0$. Это изменение соответствует кривой размагничивания 2, при $H = 0$ намагниченность принимает значение J_R – *остаточная намагниченность* (ей соответствует *остаточная индукция* B_r). Для полного размагничивания образца ($J = 0$) необходимо приложить обратное поле $-H_C$, названное *коэрцитивной силой*. Когда обратное поле достигает значения $-H_m$, образец намагничивается до насыщения $-J_S$ в обратном направлении. При дальнейшем изменении H от $-H_m$ до $+H_m$ намагниченность соответствует кривой 3. Ветви 2 и 3, получающиеся при циклическом изменении H , вместе образуют замкнутую кривую, называемую *предельной петлей гистерезиса*. При циклическом намагничивании в полях $-H_m \leq H \leq +H_m$ зависимость $J(H)$ будет соответствовать замкнутой кривой, расположенной внутри предельной петли гистерезиса. Такие петли гистерезиса характерны для достаточно медленных процессов перемагничивания. Отставание J от H при намагничивании и размагничивании означает, что часть энергии, приобретаемой ферромагнетиком при намагничивании, теряется при размагничивании, превращаясь в теплоту. *Магнитные (гистерезисные) потери* затрачиваются на нагревание образца.

Форма петли гистерезиса и ее параметры (магнитные потери, H_C , J_R и др.) зависят от состава ферромагнетика, его структуры и температуры, распределения дефектов в образце, т. е. от технологии его изготовления и последующих физических обработок (тепловой, механической, магнитной и др.).

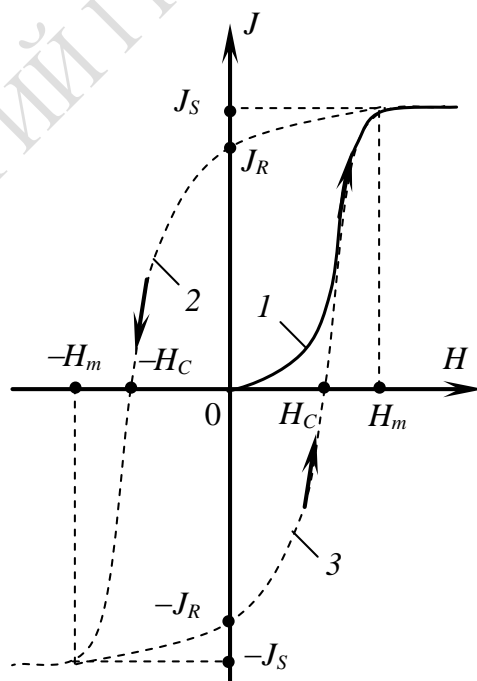


Рисунок 14.4 – Кривые первичного намагничивания (1) и перемагничивания (2, 3) ферромагнетика: J_R – остаточная намагниченность; H_C – коэрцитивная сила; J_S – намагниченность насыщения

Магнитная проницаемость μ в ферромагнетике зависит от напряженности H магнитного поля (рисунке 14.5). Из соотношений (1) и (2) можно получить: $\mu = B / (\mu_0 H) = 1 + J / H$. Вначале μ растет с увеличением H , так как растет J (кривая I на рис. 14.4). Достигнув максимума, μ начинает уменьшаться. При $J = J_s = \text{const}$ с ростом H отношение $J / H \rightarrow 0$, следовательно, $\mu \rightarrow 1$. В таблицах приводят обычно максимальные значения магнитной проницаемости, соответствующие определенным значениям напряженности магнитного поля (см. таблицу 14.3).

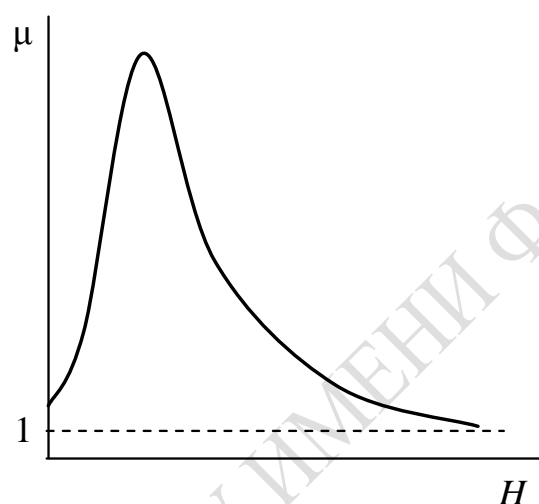


Рисунок 14.5 – Зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля

Таблица 14.3 – Магнитная проницаемость μ некоторых веществ

Вещества	μ	Вещества	μ
<i>Ферромагнетики</i>		<i>Парамагнетики</i>	
Пермаллой	до 50 000	Платина	1,000 26
Супермаллой	до 10 000	Алюминий	1,000 021
Полосовое железо	до 5 000	Эбонит	1,000 014
Чугунное литье	до 600	Воздух	1,000 000 4
Никель	до 300	<i>Диамагнетики</i>	
Твердая сталь	до 200	Медь	0,999 990 4
		Стекло	0,999 987
		Висмут	0,999 843

14.5 Магнитные потери, магнитострикция

Магнитные потери – потери на перемагничивание ферромагнетиков. Они складываются из потерь на гистерезис, на вихревые токи и на магнитное последствие.

Потери на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания. Потери на гистерезис за один цикл перемагничивания (т. е. за один период изменения поля), отнесенные к единице объема вещества, определяются площадью статической петли гистерезиса.

Потери на вихревые токи. В проводящей среде за счет ЭДС самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока, возникают вихревые токи. Вихревые токи нагревают проводники, в которых они возникли. Это приводит к потерям энергии в магнитопроводах (в сердечниках трансформаторов и катушек переменного тока, в магнитных цепях машин). Для уменьшения потерь на вихревые токи необходимо использовать материал с повышенным удельным сопротивлением, либо собирать сердечник из тонких слоев, изолированных друг от друга.

Потери на магнитное последствие обусловлены магнитной вязкостью – отставанием во времени магнитной индукции от изменения напряженности магнитного поля. Спад намагниченности ферромагнетиков происходит не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. Время установления стабильного магнитного состояния существенно возрастает с понижением температуры. Одна из основных причин магнитного последствия – тепловая энергия, которая помогает слабо закрепленным доменным границам преодолевать энергетические барьеры, мешающие их свободному смещению при изменении поля. Физическая природа потерь на магнитное последствие во многом аналогична релаксационной поляризации диэлектриков.

Вид и размеры петли гистерезиса в различных ферромагнетиках могут меняться в широких пределах. Например, в чистом железе $H_C = 100$ А/м, в сплаве магнито $H_C = 50$ кА/м. На петлю магнитного гистерезиса сильно влияет обработка материала, при которой изменяется число дефектов. Площадь петли магнитного гистерезиса равна энергии, теряемой в образце за один цикл изменения поля. Эта энергия идёт, в конечном счёте, на нагревание образца. В тех случаях, когда потери на гистерезис нежелательны (например, в сердечниках трансформаторов, в статорах и роторах электрических машин), применяют магнитно-мягкие материалы, обладающие малым H_C и малой площадью петли гистерезиса. Для изготовления постоянных магнитов, напротив, требуются магнитно-жесткие материалы с большим H_C . С ростом частоты переменного

магнитного поля (числа циклов перемагничивания в единицу времени) к гистерезисным потерям добавляются другие потери, связанные с вихревыми токами и магнитной вязкостью. Соответственно площадь петли гистерезиса при высоких частотах увеличивается. Такую петлю иногда называют динамической петлей, в отличие от описанной выше статической петли.

Магнитострикция (от лат. *strictio* – сжатие, натягивание) – явление, заключающееся в том, что при изменении состояния намагниченности тела его объём и линейные размеры изменяются. Эффект (открыт Джоулем в 1842 г.) вызван изменением взаимосвязей между атомами в кристаллической решётке и поэтому свойствен всем веществам. Изменение формы тела может проявляться, например, в растяжении, сжатии, изменении объёма, что зависит как от действующего магнитного поля, так и от кристаллической структуры тела. Наибольшие изменения размеров обычно происходят у сильномагнитных материалов. Их относительное удлинение $\Delta L/L$ обычно варьируется в пределах $10^{-5} \div 10^{-2}$.

Магнитострикционный эффект является обратимым, то есть при изменении линейных размеров тела под действием внешних сил его магнитные свойства соответственно изменяются. Это явление называется *магнитоупругим эффектом* (эффект Виллари).

С магнитострикционными эффектами связаны аномалии теплового расширения ферро-, ферри- и антиферромагнитных тел. Эти аномалии объясняются тем, что магнитострикционные деформации, вызываемые обменными (а в общем случае и магнитными) силами в решётке, проявляются не только при помещении указанных тел в магнитное поле, но также при нагревании их в отсутствие поля (*термострикция*). Изменение объёма тел вследствие термострикции особенно значительно при магнитных фазовых переходах (в точках Кюри и Нееля, при температуре перехода коллинеарной магнитной структуры в неколлинеарную и других). Наложение этих изменений объёма на обычное тепловое расширение (обусловленное тепловыми колебаниями атомов в решётке) иногда приводит к аномально малому значению коэффициента теплового расширения у некоторых материалов. Экспериментально доказано, например, что малое тепловое расширение сплавов типа инвар объясняется влиянием возникающих при нагреве отрицательных магнитострикционных деформаций, которые почти полностью компенсируют «нормальное» тепловое расширение таких сплавов.

С магнитострикцией связаны различные аномалии упругости в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках. Резкие аномалии модулей упругости и внутреннего трения, наблюдаемые в указанных веществах в районе точек Кюри и Нееля и других фазовых магнитных переходов, обязаны

влиянию магнитострикции, возникающей при нагреве. Кроме того, при воздействии на ферро- и ферромагнитные тела упругих напряжений в них даже при отсутствии внешнего магнитного поля происходит перераспределение магнитных моментов доменов (в общем случае изменяется и абсолютная величина самопроизвольной намагниченности домена). Эти процессы сопровождаются дополнительной деформацией тела магнитострикционной природы – *механострикцией*, которая приводит к отклонениям от закона Гука. В непосредственной связи с механострикцией находится явление изменения под влиянием магнитного поля модуля упругости E ферромагнитных металлов (DE -эффект).

Для измерения магнитострикции наибольшее распространение получили установки, работающие по принципу механооптического рычага, позволяющие наблюдать относительные изменения длины образца до 10^{-6} . Ещё большую чувствительность имеют радиотехнический и интерференционный методы. Получил распространение также метод проволочных датчиков, в котором на образец наклеивают проволочку, включенную в одно из плечей измерительного моста. Изменение длины проволочки и её электрического сопротивления при магнитострикционном изменении размеров образца с высокой точностью фиксируется электроизмерительным прибором.

Магнитострикция нашла широкое применение в технике. На явлении магнитострикции основано действие магнитострикционных преобразователей (датчиков) и реле, излучателей и приёмников ультразвука, фильтров и стабилизаторов частоты в радиотехнических устройствах, магнитострикционных линий задержки и т. д.

ГЛАВА 15

КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основные технические применения магнитные материалы находят в электротехнике, радиотехнике, электронике, приборостроении, компьютерной технике, морской, авиационной и космической навигации, геофизических методах разведки полезных ископаемых, автоматике и телемеханике. В технике широкое применение нашли также магнитная дефектоскопия и магнитные методы контроля. Магнитные материалы идут на изготовление магнитопроводов генераторов, моторов, трансформаторов, реле, магнитных усилителей, элементов магнитной памяти, стрелок компасов, устройств магнитной записи и т. д.

Если рассматривать магнитные материалы с точки зрения лёгкости намагничивания и перемагничивания, то их можно подразделить на магнитно-твёрдые и магнитно-мягкие материалы. Хотя к магнитно-мягким и магнитно-твёрдым материалам относится подавляющее большинство магнитных материалов, в отдельные группы выделяют термомагнитные сплавы, магнитострикционные материалы, магнитодиэлектрики и другие специальные материалы.

Качество приборов на основе магнитных материалов непрерывно повышается путём применения новых функциональных материалов и совершенствования технологии производства (термические обработки материалов в защитных средах, вакуумной плавки и др.). Например, управляя кристаллической и магнитной текстурой магнитных материалов, можно уменьшать потери энергии в них на перемагничивание, что особенно важно для электротехнических сталей. Получение специального вида кривых намагничивания и петель гистерезиса возможно при воздействии на материалы магнитных полей, радиоактивного излучения, нагрева и др. В настоящее время разрабатывается широкий спектр функциональных магнитных материалов, в которых магнитные свойства сочетаются с целым рядом других свойств (электрическими, оптическими, тепловыми).

15.1 Магнитно-мягкие материалы

МММ – магнитные материалы, которые намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно слабых магнитных полях напряжённостью $H \approx 8 \div 800$ А/м ($0,1 \div 10$ Э). При температурах ниже точки Кюри МММ спонтанно намагничены, но внешне не проявляют

магнитных свойств, так как состоят из хаотически ориентированных намагниченных до насыщения областей (доменов).

МММ характеризуются высокими значениями магнитной проницаемости – начальной $\mu_a \approx 10^2 \div 10^5$ и максимальной $\mu_{\max} \approx 10^3 \div 10^6$. Коэрцитивная сила H_C магнитно-мягких материалов колеблется от 0,8 до 8 А/м (от 0,01 до 0,1 Э), а потери на магнитный гистерезис очень малы $\approx 1 \div 10^3$ Дж/м² на один цикл перемагничивания. Способность МММ намагничиваться в слабых магнитных полях обусловлена низкими значениями энергии магнитной кристаллической анизотропии, а у некоторых из них (например, у МММ на основе Fe-Ni и у некоторых ферритов) – также низкими значениями магнитострикции. Это связано с тем, что намагничивание происходит в результате смещения границ между доменами, а также вращения вектора намагниченности доменов.

Подвижность границ, способствующая намагничиванию, снижается в случае присутствия в материале различных неоднородностей и напряжений, изменяющих энергию границ при их смещении. Поэтому свойствами МММ обладают также магнитные материалы, имеющие значительную энергию магнитной кристаллической анизотропии, но в которых отсутствуют (вернее, присутствуют в малых количествах) вредные примеси внедрения (углерод, азот, кислород и др.), дислокации и другие дефекты, искажающие кристаллическую решётку, а также включения в виде других фаз или пустот размером существенно больше параметров решётки. Однако процесс вращения вектора намагниченности в таких материалах требует приложения более сильных полей. Получение таких малодефектных материалов связано с большими технологическими трудностями. К МММ принадлежит ряд сплавов (например, *перминвары*) и некоторые ферриты с малой энергией магнитной кристаллической анизотропии, но с хорошо выраженной одноосной анизотропией, которая формируется при отжиге материала в магнитном поле. Некоторые МММ (например, *пермендюр*) имеют слабую анизотропию, но большие значения магнитострикции.

По назначению магнитно-мягкие материалы подразделяют на 2 группы: материалы для техники слабых токов и электротехнические стали.

В **технике слабых токов** широкое применение нашли такие представители магнитно-мягких материалов, как *бинарные и легированные сплавы* на основе Fe-Ni (*пермаллой*), имеющие низкую $H_C \sim 0,01$ Э и очень высокие μ_a (до 10^5) и μ_{\max} (до 10^6). К этой же группе относятся сплавы на основе Fe-Co (например, *пермендюр*), которые среди МММ обладают наивысшими точкой Кюри ($950 \div 980$ °С) и значением магнитной индукции насыщения B_s , достигающим 2,4 Тл, а также сплавы Fe-Al и Fe-Si-Al. Для работы при частотах до 10^5 Гц используют сплавы

на основе Fe-Co-Ni с постоянной магнитной проницаемостью, достигаемой термической обработкой образцов в поперечном магнитном поле, которое формирует индуцированную одноосевую анизотропию (кристаллическая магнитная анизотропия при этом должна быть как можно меньше). Постоянство магнитной проницаемости (в пределах 15 %) сохраняется при индукциях до 0,8 Тл и обеспечивается тем, что при намагничивании таких МММ процесс вращения является доминирующим.

В области частот $10^4 \div 10^8$ Гц нашли применение *магнитодиэлектрики*, представляющие собой композиции из тонких порошков карбонильного железа, пермаллоя или альсифера, смешанных с диэлектрической связкой. Широко применяются в технике слабых токов *смешанные ферриты* (например, соединение из цинкового и никелевого ферритов), а также *ферриты-гранаты*, кристаллическая структура которых одинакова с природными гранатами. Для них характерно исключительно высокое электрическое сопротивление и практическое отсутствие скин-эффекта. Ферриты-гранаты применяют при очень высоких частотах (если невелики диэлектрические потери).

Магнитно-мягкие сплавы выплавляют в металлургических печах, для придания необходимой формы слитки подвергают ковке или прокатке. Ферриты получают спеканием окислов металлов при высоких температурах, изделия прессуют из порошка (для чего феррит размалывают) и обжигают. Из магнитно-мягких сплавов изготавливают сердечники трансформаторов (микрофонных, выходных, переходных, импульсных и других), магнитные экраны, элементы магнитной памяти, сердечники головок магнитной записи; из ферритов, кроме того, – магнитные антенны, волноводы и др.

К **электротехническим сталям** относятся сплавы на основе железа, легированные Si (0,3÷6 % по массе); сплавы содержат также 0,1÷0,3 % Mn. Стали вырабатывают горячекатаные – изотропные, и холоднокатаные – текстурированные. Потери энергии при перемагничивании текстурированной стали ниже, а магнитная индукция выше, чем горячекатаной. Электротехнические стали применяют в производстве генераторов электрического тока, трансформаторов, электрических двигателей и др. Для улучшения магнитных свойств все холоднокатаные магнитно-мягкие сплавы и стали подвергают термической обработке (при 1100÷1200 °С) в вакууме или в среде водорода. Сплавы Fe-Co, Fe-Ni и Fe-Al склонны к упорядочению структуры при температурах 400÷700 °С, поэтому в этой области температур для каждого сплава должна быть своя скорость охлаждения, при которой создаётся нужная структура твёрдого раствора.

В Приложении Ж приведены характеристики некоторых наиболее распространённых магнитно-мягких материалов.

Особое внимание следует уделить интенсивно применяемым в качестве магнитно-мягких материалов *аморфным и нанокристаллическим сплавам*.

Нанокристаллические магнитные материалы представляют собой уникальные по своим свойствам магнитно-мягкие сплавы на основе железа с нанокристаллической структурой в виде зерен ОЦК фазы α -Fe размером около 10 нм. Первый нанокристаллический магнитно-мягкий сплав разработали японские инженеры в компании Hitachi Metals (японская заявка на патент от 1986 г.). Через несколько лет после публикации первых результатов новые материалы стали широко использоваться во всем мире. Сплавы с такой структурой получают чаще всего из *аморфных лент* в результате проведения кристаллизационного отжига, так что эти сплавы можно с полным основанием отнести к классу быстрозакаленных материалов, поскольку исходный продукт – аморфную ленту – производят методом закалки из расплава.

На рисунке 15.1 приведена зависимость коэрцитивной силы H_C от размера зерна в аморфных, поликристаллических и нанокристаллических сплавах. Коэрцитивная сила резко растет с увеличением размера зерна $H_C \sim d^6$ вплоть до $d \approx 50$ нм. При дальнейшем повышении размера зерна коэрцитивность проходит через максимум и для образцов с d больше 150 нм и далее уменьшается по закону $H_C \sim 1/d$, хорошо известному для поликристаллических ферромагнетиков. Из рисунка видно, что в аморфных и нанокристаллических магнитно-мягких сплавах свойства сравнимы с лучшими поликристаллическими образцами.

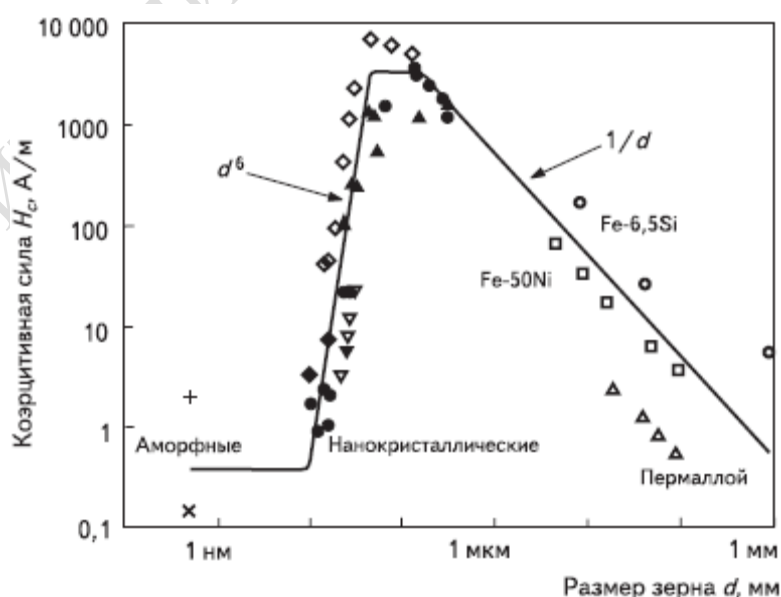


Рисунок 15.1 – Зависимость коэрцитивной силы H_C от размера зерна d в магнитно-мягких материалах

К важным достоинствам аморфных и нанокристаллических магнитно-мягких сплавов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, относится сочетание высоких величин индукции насыщения и магнитной проницаемости (рисунок 15.2), а также повышенная величина удельного электрического сопротивления, что уменьшает потери при высокочастотном перемагничивании. Кроме того, достоинствами аморфных и нанокристаллических магнитно-мягких сплавов является низкая стоимость составляющих и относительная простота технологии их приготовления (быстрая закалка из расплава с последующей частичной рекристаллизацией). Аморфные сплавы также характеризуются лучшими в сравнении с поликристаллами механическими свойствами и повышенной коррозионной стойкостью. К недостаткам аморфных и нанокристаллических материалов можно отнести ограниченный диапазон температур эксплуатации, что связано с их принципиальной структурной нестабильностью.

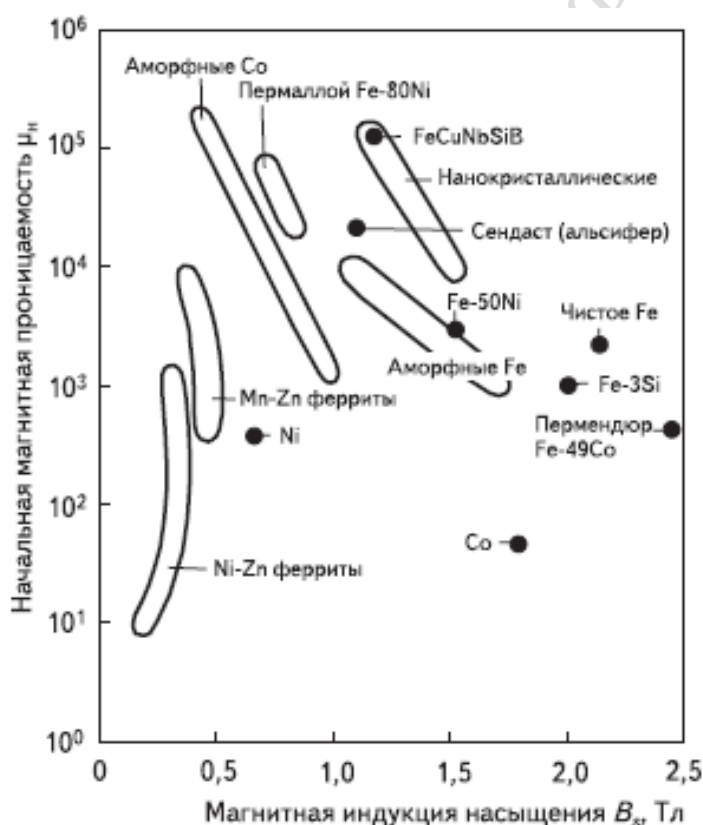


Рисунок 15.2 – Взаимосвязь начальной магнитной проницаемости μ_n и магнитной индукции насыщения B_s в магнитно-мягких материалах

Создание нанокристаллических магнитно-мягких сплавов и освоение их выпуска в промышленном масштабе явилось существенным прорывом в решении ряда проблем физического материаловедения магнитно-мягких сплавов и в удовлетворении запросов современной техники.

Это обусловлено тем, что нанокристаллические сплавы не только обладают гистерезисными магнитными свойствами на уровне лучших кристаллических (сплавы типа пермаллоев) и аморфных (сплавы на основе Со с близкой к нулю магнитострикцией) материалов, но одновременно обладают высокой индукцией насыщения, сравнимой с B_s высококремнистых электротехнических сталей. В настоящее время наибольшее распространение получили нанокристаллические магнитно-мягкие сплавы на основе FeCuNbSiB, названные разработчиками файнметами (finemet).

К **магнитострикционным материалам** относят магнитно-мягкие материалы, у которых достаточно велик эффект магнитострикции. Магнитострикционные материалы применяют в качестве преобразователей электромагнитной энергии в другие виды (например, в механическую), для датчиков давления.

К магнитострикционным материалам относятся: никель, сплавы Fe-Al (алфер), Fe-Ni (пермаллой), Co-Ni, Fe-Co, Co-Fe-V (пермендюр) и другие; ряд ферритов (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4), некоторые редкоземельные металлы, их сплавы и соединения. Никель обладает хорошими магнитострикционными, механическими и антикоррозионными свойствами; пермендюр имеет большие значения магнитострикции насыщения и намагниченности; ферриты обладают высокими удельными электросопротивлением и коррозионной стойкостью, кроме того, ферриты самые дешёвые магнитострикционные материалы.

15.2 Магнитно-твёрдые материалы

Магнитно-твёрдые материалы либо магнитно-жёсткие (высококоэрцитивные) материалы – это магнитные материалы, которые намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сравнительно сильных магнитных полях напряжённостью в тысячи и десятки тысяч А/м (10^2 – 10^3 Э).

Магнитно-твёрдые материалы характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы H_C , остаточной индукции B_r , магнитной энергии $(BH)_{\max}$ на участке размагничивания. После намагничивания магнитотвёрдые материалы остаются постоянными магнитами из-за высоких значений B_r и H_C . Большая коэрцитивная сила магнитно-твёрдых материалов может быть обусловлена следующими причинами:

- 1) задержкой смещения границ доменов благодаря наличию посторонних включений или сильной деформации кристаллической решётки;
- 2) выпадением в слабомагнитной матрице мелких однодоменных ферромагнитных частиц, имеющих или сильную кристаллическую анизотропию, или анизотропию формы.

Магнитно-твёрдые материалы классифицируют по разным признакам, например, по физической природе коэрцитивной силы, по технологическим признакам и другим. Из магнитно-твёрдых материалов наибольшее значение в технике приобрели: литые и порошковые (недеформируемые) магнитные материалы типа Fe-Al-Ni-Co; деформируемые сплавы типа Fe-Co-Mo, Fe-Co-V, Pt-Co; ферриты (гексаферриты и кобальтовый феррит). В качестве магнитно-твёрдых материалов используются также соединения редкоземельных элементов (особенно лёгких) с кобальтом; магнитопласты и магнитоэласты из порошков альнико, ферритов со связкой из пластмасс и резины, материалы из порошков Fe, Fe-Co, Mn-Bi, SmCo_5 .

Высокая коэрцитивная сила литых и порошковых магнитно-твёрдых материалов (к ним относятся материалы типа *альнико*, *магнико* и другие) объясняется наличием мелкодисперсных сильномагнитных частиц вытянутой формы в слабомагнитной матрице. Охлаждение в магнитном поле приводит к предпочтительной ориентации этих частиц вдоль их продольных осей. Повышенными магнитными свойствами обладают подобные магнитно-твёрдые материалы, представляющие собой монокристаллы или сплавы, созданные путём направленной кристаллизации [их максимальная магнитная энергия $(BH)_{\text{max}}$ достигает нескольких десятков кГс·Э]. Магнитотвёрдые материалы типа Fe-Al-Ni-Co очень тверды, обрабатываются только абразивным инструментом или электроискровым методом, при высоких температурах их можно изгибать. Изделия из таких магнитно-твёрдых материалов изготавливают фасонным литьём или металлокерамическим способом.

Деформируемые сплавы (важнейшие из них – *комолы* и *викаллои*) более пластичны и значительно легче поддаются механической обработке. Дисперсионно-твердеющие сплавы типа Fe-Co-Mo (*комолы*) приобретают высококоэрцитивное состояние (магнитную твёрдость) в результате отпуска после закалки, при котором происходит распад твёрдого раствора и выделяется фаза, богатая молибденом. Сплавы типа Fe-Co-V (*викаллои*) для придания им свойств магнитно-твёрдых материалов подвергают холодной пластической деформации с большим обжатием и последующему отпуску.

Высококоэрцитивное состояние сплавов типа Pt-Co возникает за счёт появления упорядоченной тетрагональной фазы с энергией анизотропии порядка 5 Дж/см^3 . Из литых, порошковых и деформируемых магнитно-твёрдых материалов изготавливают постоянные магниты, используемые в измерительных приборах (например, амперметрах и вольтметрах постоянного тока), в микродвигателях и гистерезисных электрических двигателях, в часовых механизмах и др.

К магнитно-твёрдым материалам относятся гексаферриты, то есть ферриты с гексагональной кристаллической решёткой (например, $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$). Кроме гексаферритов, в качестве магнитно-твёрдых материалов применяется феррит кобальта $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ со структурой шпинели, в котором после термической обработки в магнитном поле формируется одноосевая анизотропия, что и является причиной его высокой коэрцитивной силы. Магнитно-твёрдые ферриты применяют для работы в условиях рассеянных магнитных полей и в СВЧ-диапазоне. Изделия из ферритов изготавливают методами порошковой металлургии.

Наиболее перспективными в настоящее время считаются спеченные магнитные сплавы *неодим-железо-бор* (Nd-Fe-B). Отметим их основные преимущества. Во-первых, достигнутое значение энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$ у магнитов Nd-Fe-B – наибольшее из всех известных материалов (до $50 \text{ кГс} \cdot \text{Э}$, или до 400 кДж/м^3), однако это ещё не предел – из теоретических вычислений следует, что для данного материала максимально возможное значение $(BH)_{\text{max}} = 64 \text{ кГс} \cdot \text{Э}$ ($\sim 512 \text{ кДж/м}^3$).

Во-вторых, они характеризуются высокой температурой Кюри T_C , составляющей около $160 \div 170^\circ\text{C}$ для марок с рабочей температурой 80°C . Однако в настоящее время выпускаются марки Nd-Fe-B с рабочей температурой даже до 200°C , что открывает широкие перспективы их применения в электромоторах, использующих постоянные магниты. Одним из важнейших и по сути дела определяющих в экономическом плане достоинств сплава Nd-Fe-B является его относительно низкая цена по сравнению с другими типами магнитных материалов.

В Приложении И приведены магнитные свойства некоторых технических магнетиков.

15.3 Термомагнитные сплавы

К термомагнитным сплавам относят ферромагнитные сплавы, имеющие резко выраженную температурную зависимость намагниченности в заданном магнитном поле. Это свойство проявляется в определённом интервале температур вблизи точек Кюри, значения которых у термомагнитных сплавов находятся между 0 и 200°C .

Известны три основные группы термомагнитных сплавов:

- медно-никелевые ($30 \div 40\%$ Cu),
- железо-никелевые (30% Ni),
- легированные железо-никелевые ($30 \div 38\%$ Ni), содержащие Cr (до 14%), Al (до $1,5\%$), Mn (до 2%).

Медно-никелевые сплавы могут применяться в области температур от -50 до $+80$ °С; их недостаток – низкие значения намагниченности. Железо-никелевые сплавы предназначены для работы от 20 до 80 °С; при отрицательных температурах в этих сплавах возможно изменение кристаллографической структуры, сопровождающееся повышением точки Кюри и снижением температурного коэффициента намагниченности.

Наибольшее распространение получили *легированные железо-никелевые сплавы*. В зависимости от состава они могут применяться в узкой (от -20 до $+35$ °С) либо широкой (от -60 до $+170$ °С) температурных областях. На базе легированных железо-никелевых сплавов созданы многослойные термомагнитные материалы, имеющие лучшие магнитные характеристики, чем сплавы.

Основная область применения термомагнитных сплавов – термокомпенсаторы и терморегуляторы магнитного потока в измерительных приборах (гальванометрах, счётчиках электроэнергии, спидометрах и т. п.), выполняемые в виде шунтов, отводящих на себя часть потока постоянного магнита. Принцип действия такого шунта основан на том, что с повышением температуры резко уменьшается его намагниченность, вследствие чего увеличивается поток в зазоре магнита. Благодаря этому компенсируется погрешность прибора, связанная с температурными изменениями индукции магнита, электрического сопротивления измерительной обмотки, жёсткости противодействующих пружин. Термомагнитные сплавы применяют также в реле, момент срабатывания которых зависит от температуры.

15.4 Материалы для магнитной записи

Под магнитной записью понимают запись информации путем изменения магнитного состояния носителя и создания в нем распределения намагниченности, соответствующего записываемому сигналу. Магнитный носитель содержит материал, способный намагничиваться под действием внешнего магнитного поля и сохранять приобретенную намагниченность практически неограниченно долгое время. К таким материалам относятся металлы – железо, кобальт и никель, а также некоторые оксиды металлов и ферриты, например гамма-модификация оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, диоксид хрома CrO_2 , феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Свойство магнитных материалов намагничиваться и сохранять намагниченность характеризуется кривой намагничивания. В процессе магнитной записи (рисунок 15.3) носитель транспортируется с постоянной скоростью v относительно магнитной головки записи, которая

представляет собой электромагнит. Считывание информации с магнитного носителя устроено аналогично устройству записи. Магнитный поток Φ , выходящий из намагниченных участков движущегося носителя, воздействует на считывающую головку. Сердечник головки воспроизведения, как и головки записи, изготовлен из материала с высокой магнитной проницаемостью. Поэтому, когда головка находится в контакте с носителем, выходящий из него магнитный поток замыкается через сердечник, пронизывая находящуюся на нем обмотку. При движении носителя магнитный поток в сердечнике изменяется во времени так же, как и остаточный магнитный поток вдоль носителя. При этом в обмотке наводится ЭДС индукции, которая и представляет собой выходной сигнал головки.

Активными материалами рабочего слоя носителей магнитной записи являются порошки либо пленки магнитно-твердых материалов. К основным магнитным характеристикам относятся: максимальная остаточная намагниченность J_R , получаемая если намагнитить носитель до насыщения (до значения J_S) и выключить напряженность намагничивающего поля H ; коэффициент прямоугольности предельной кривой намагничивания $K_n = J_R/J_S$; коэрцитивная сила H_C – значение напряженности поля, при которой намагниченность равна нулю, т. е. когда происходит размагничивание носителя.

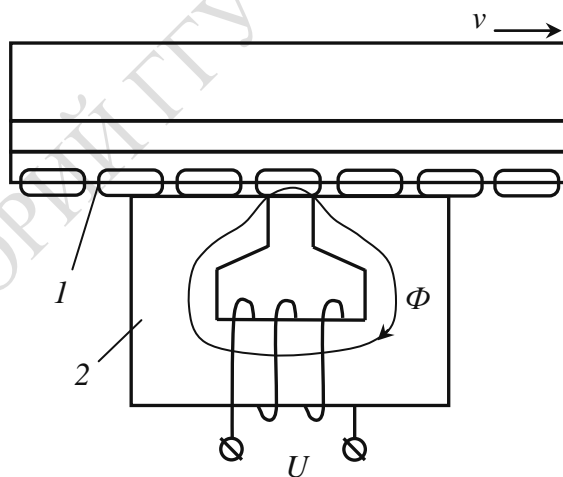


Рисунок 15.3 – Процесс магнитной записи: 1 – носитель;
2 – магнитная головка записи; Φ – магнитный поток;
 v – относительная скорость движения носителя

Значительный прогресс в применении магнитных материалов связан с открытием в 1988 г. эффекта *гигантского магнетосопротивления* (ГМС). Это квантовомеханический эффект, наблюдаемый в тонких металлических плёнках, состоящих из чередующихся ферромагнитных

и проводящих немагнитных слоёв. Эффект состоит в существенном изменении электрического сопротивления такой структуры при изменении взаимного направления намагниченности соседних магнитных слоёв. Направлением намагниченности можно управлять, например, приложением внешнего магнитного поля. В основе эффекта лежит рассеяние электронов, зависящее от направления спина. Непременным условием гигантского магнетосопротивления является начальная антипараллельная (или случайная) ориентация магнитных моментов различных слоев.

Эффект гигантского магнетосопротивления, обнаруженный в 1988 г. в мультислойных магнитных пленках Fe/Cr, проявляется в виде значительного ослабления электросопротивления пленки при приложении внешнего магнитного поля. Под действием поля векторы намагниченности ферромагнитных слоев выстраиваются параллельно, при этом скачком изменяется длина свободного пробега электрона за счет изменения так называемого спин-зависимого рассеяния.

За открытие гигантского магнетосопротивления физики Альбер Ферт (Франция) и Петер Грюнберг (Германия) были удостоены Нобелевской премии по физике в 2007 г.

Основная сфера применения эффекта — датчики магнитного поля, используемые для считывания информации в жёстких дисках, биосенсорах, устройствах МЭМС и др. Обладающие гигантским магнетосопротивлением многослойные структуры применяются в магниторезистивной оперативной памяти в качестве ячеек, хранящих один бит информации. Этот эффект успешно используется для изготовления сверхмалых головок записи-считывания. На основе управления спином электрона сегодня создается электроника нового поколения, связанная с малым потреблением энергии, получившая название «спинтроника».

15.5 Цилиндрические магнитные домены

Цилиндрические магнитные домены (ЦМД) — «магнитные пузырьки», изолированные однородно намагниченные подвижные области ферро- или ферримагнетика (домены), имеющие форму круговых цилиндров и направление намагниченности, противоположное направлению намагниченности остальной его части (рисунок 15.4). ЦМД обнаружены в конце 1950-х гг. в ортоферритах и гексаферритах.

ЦМД получают в тонких ($1 \div 100$ мкм) плоскопараллельных пластинах (плёнках) монокристаллических ферримагнетиков (ферриты-гранаты) или аморфных ферромагнетиков (сплавы d - и f -переходных элементов) с единственной осью лёгкого намагничивания, направленной

ной перпендикулярно поверхности пластины. Магнитное поле, формирующее ЦМД (поле подмагничивания), прикладывается по оси лёгкого намагничивания.

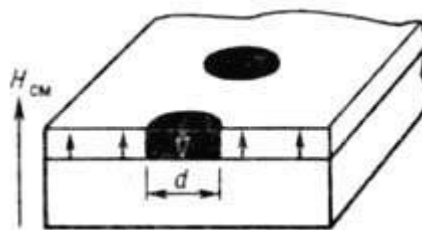


Рисунок 15.4 – Цилиндрические магнитные домены в тонкой магнитной плёнке с одноосной анизотропией (H_{cm} – магнитное поле смещения, d – диаметр ЦМД)

В отсутствии внешнего подмагничивающего поля доменная структура пластин имеет неупорядоченный лабиринтообразный вид (рисунок 15.5, а). При наложении подмагничивающего поля домены, не имеющие контакта с краями пластины, стягиваются и образуют ЦМД (рисунок 15.5, б).

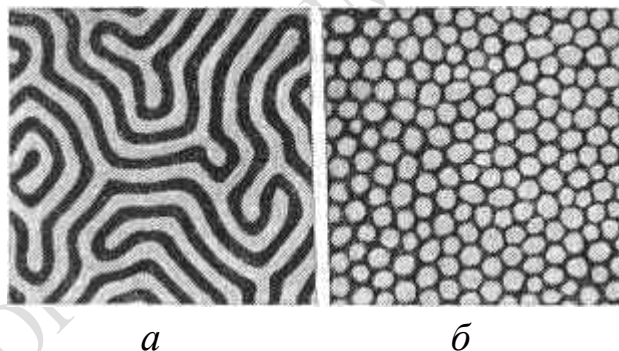


Рисунок. 15.5 – Лабиринтная доменная структура магнитно-одноосных пластин при отсутствии магнитного поля, наблюдаемая под микроскопом в поляризованном свете (а, размер доменов ~ 10 мкм) и цилиндрические магнитные домены, образовавшиеся при помещении пластины в подмагничивающее поле (б)

Изолированные ЦМД существуют в определенном интервале значений напряжённости поля смещения $H_1 < H_{cm} < H_2$ (рисунок 15.6, а). При $H = H_2$ происходит коллапс (схлопывание) ЦМД, при $H = H_1$ он растягивается в полоску. Критическое поле H_1 называют полем эллиптической неустойчивости, H_2 – полем коллапса. Значения этих полей зависят от соотношения между толщиной плёнки h и её характеристической

длиной l (рисунок 15.6, б). При изменении величины $H_{\text{см}}$ в интервале от H_1 до H_2 диаметр ЦМД изменяется примерно на 50 % относительно среднего значения, равного $8l$. Зависимость диаметра ЦМД от поля смещения практически линейная.

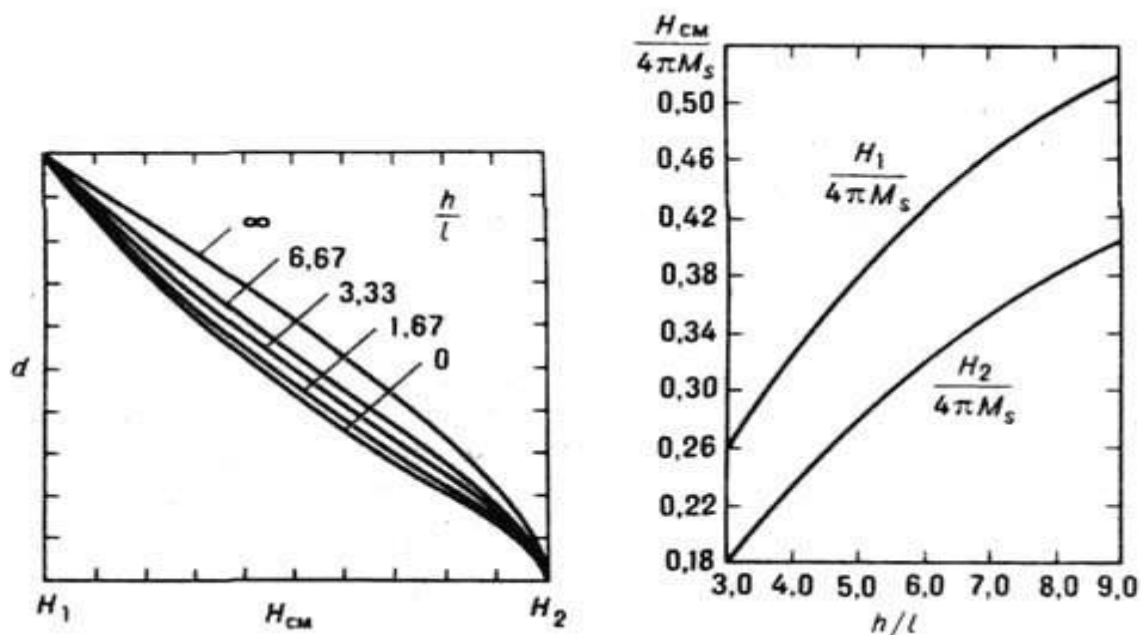


Рисунок 15.6 – Зависимость диаметра ЦМД d от поля смещения $H_{\text{см}}$ в плёнках различной толщины (а); зависимость критических полей H_1 и H_2 от соотношения h/l (б)

Свойства ЦМД (устойчивость в некотором интервале полей смещения, подвижность, возможность управлять их движением, способность находиться в различных состояниях и т. д.) определяют их применимость в устройствах обработки информации. ЦМД-устройство состоит из ряда функциональных элементов, обеспечивающих генерацию, продвижение, переключение и детектирование ЦМД. Идея таких устройств состоит в следующем. Пусть в плёнке каким-либо способом сформирован канал, вдоль которого могут перемещаться с заданной скоростью ЦМД (канал продвижения ЦМД). Информация представляется в двоичном коде по принципу «наличия-отсутствия» ЦМД. В определенных позициях канала формируют генератор и детектор ЦМД, выполняющие те же функции, что головки записи и считывания в устройствах с подвижными магнитными носителями информации. Генератор преобразует поступающие на его вход от внешнего электронного устройства электрические импульсы в ЦМД, детектор производит обратное преобразование. Важное отличие ЦМД-устройств заключается в том, что в них не требуется механических перемещений каких-либо элементов.

Реальные размеры ЦМД зависят, помимо поля подмагничивания, от физических параметров материала и толщины плёнки. В центре интервала устойчивости диаметр ЦМД примерно равен толщине плёнки. В однородном поле подмагничивания ЦМД неподвижны, в неоднородном они перемещаются в область с меньшей напряжённостью поля. Существует предельная скорость перемещения ЦМД (для разных веществ от 10 до 1000 м/с). Скорость ЦМД ограничивают процессы передачи энергии от движущихся ЦМД кристаллической решётке, спиновым волнам и т. п., а также взаимодействие ЦМД с дефектами в кристаллах (с уменьшением числа дефектов скорость увеличивается). ЦМД наблюдаются под микроскопом в поляризованном свете (используется эффект Фарадея).

Начало практического использования ЦМД в вычислительной технике относится к 1967 г. Так, тонкие эпитаксиальные плёнки редкоземельных ферритов-гранатов, обладающие необходимыми свойствами, стали применяться в запоминающих устройствах цифровых вычислительных машин (для записи, хранения и считывания информации в двоичной системе счисления). Нули и единицы двоичного кода при этом изображаются соответственно присутствием и отсутствием ЦМД в данном месте плёнки. Существуют магнитные плёнки, в которых диаметр ЦМД менее 0,5 мкм, что позволяет, в принципе, осуществлять запись информации с плотностью более 10^7 бит/см². Практически реализованная система записи и считывания информации основана на перемещении ЦМД в магнитных плёнках при помощи тонких (0,3÷1 мкм) аппликаций из магнитно-мягкого материала (пермаллоя) Т-, Y- или V-образной (шевронной) формы, накладываемых непосредственно на плёнку с ЦМД. Аппликации намагничиваются вращающимся в плоскости плёнки управляющим магнитным полем $H_{упр}$ так, что в требуемом направлении возникает градиент поля, обеспечивающий перемещение ЦМД.

Запись информации осуществляют с помощью генераторов ЦМД, работающих на принципе локального перемагничивания материала импульсным магнитным полем тока, пропускаемого по проводнику в форме шпильки. Для считывания информации в запоминающих устройствах на ЦМД используют детекторы, работающие на магниторезистивном эффекте. Магниторезистивный детектор ЦМД представляет собой аппликацию специальной формы из проводящего материала (например, пермаллоя), сопротивление которого зависит от действующего на него магнитного поля. Проходя детектор, ЦМД своим полем изменяют его сопротивление, что можно зарегистрировать по изменению падения напряжения на детекторе. Запоминающие устройства на ЦМД обладают высокой надёжностью и низкой стоимостью хранения единицы информации. Применение ЦМД – один из возможных путей развития ЭВМ.

Для генерирования цилиндрических магнитных доменов используются тонкие магнитные пленки феррит-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ и ортоферритов $RFeO_3$. Первые содержат домены с размерами до 1 мкм, что позволяет получить плотность размещения информации до 10^7 бит/см², вторые обладают рекордно высокими скоростями передвижения до 10^4 м/с.

Ортоферриты $RFeO_3$ – первые материалы, на которых были изучены ЦМД. В настоящее время эти материалы в промышленных ЦМД-устройствах практически не применяются, поскольку диаметр ЦМД ортоферритов порядка 80÷100 мкм не позволяет обеспечить высокую плотность записи информации. Однако в ряде случаев ортоферриты, обладающие высокими магнитооптическими параметрами, сохранили свои позиции. Их применяют в виде пластинок, вырезанных определенным образом из монокристалла и доведенных посредством механической полировки до нужной толщины.

Ферриты-гранаты редкоземельных элементов R^{3+} (Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} и иттрия Y^{3+}) имеют кубическую структуру граната с общей формулой $R_3Fe_5O_{12}$. Элементарная ячейка феррит-гранатов содержит 8 молекул $R_3Fe_5O_{12}$; в неё входит 96 ионов O^{2-} , 24 иона R^{3+} и 40 ионов Fe^{3+} . Они содержат домены с диаметром порядка нескольких микрометров, что позволяет получить плотность размещения информации 10^5 бит/см² и даже выше. Однако подвижность доменных границ этой группы материалов ниже, чем у ортоферритов, и приблизительно равна 0,025 м²/(А·с). Толщина пластинок из ферритов-гранатов должна быть порядка микрометра. Такие тонкие пластины механической обработкой получить нельзя. Поэтому вместо пластин применяют монокристаллические пленки, изготавливаемые эпитаксиальным методом – наращиванием пленки на немагнитной подложке. Кристаллическую структуру и постоянную решетки подложки подбирают в соответствии с требуемой структурой получаемой пленки.

15.6 Магнитные тонкие пленки

Магнитные тонкие пленки (МТП) – поли- или монокристаллический слой ферромагнитного металла, сплава или магнитного окисла (феррита и др.) толщиной от 0,01 до 10 мкм. МТП находят применение в качестве запоминающих элементов в вычислительной технике и индикаторов при физических исследованиях. Металлические плёнки получают вакуумным напылением или электролитическим осаждением металла на подложку (сплошным слоем или отдельными «пятнами»), окисные – с помощью химических реакций и другими методами. Толщины МТП

сравнимы с равновесными размерами магнитных доменов. Малая толщина магнитных плёнок препятствует возникновению в них при перемагничивании значительных токов индукции (вихревых токов). Перечисленные и другие особенности МТП приводят к отличию их физических свойств от свойств массивных образцов магнитных материалов.

У металлических МТП толщиной $\sim 0,1$ мкм намагниченность однородна по толщине и ориентируется в их плоскости.

Изготовленные в магнитном поле, такие плёнки обладают значительной магнитной анизотропией, осью лёгкого намагничивания, направленной вдоль поля, и прямоугольной петлей гистерезиса.

Значение коэрцитивной силы H_C (порогового поля перемагничивания) у плёнок из пермаллоя (80÷82 % Ni, остальное Fe) толщиной $0,1\div 10$ мкм составляет $0,2\div 2,0$ А/см.

Важным свойством МТП, применяемых в вычислительной технике, является быстрота их перемагничивания. МТП из пермаллоя способны в импульсных полях ~ 10 А/см перемагничиваться за 10^{-9} с (быстрее других магнитных материалов), скорость перемагничивания здесь уже частично ограничена инерционными свойствами элементарных носителей магнитного момента (спинов).

У МТП обнаружены особенности в ферромагнитном резонансе и в гальваномагнитных свойствах; при перемагничивании МТП за 10^{-9} с в ней возникает инверсия населённостей магнитных ядерных уровней и возможен мазерный эффект.

У металлических МТП толщиной ~ 10 мкм получено особое периодическое распределение намагниченности с частичным её выходом из плоскости плёнки – полосовая доменная структура. Поле, необходимое для её перестройки, составляет у плёнок пермаллоя $10\div 100$ А/см и уменьшается при нагреве, в частности, световым лучом. МТП из сплава Mn-Bi намагничиваются по нормали к поверхности, диаметр независимо намагничиваемых участков может быть снижен до 1 мкм. Плёнки и более толстые слои окислов редкоземельных металлов прозрачны для видимого света, что важно для изучения процессов их намагничивания и технических применений.

На МТП осуществляют запоминающие и логические устройства, основанные на управлении поворотом намагниченности отдельных плёночных элементов или участков плёнки, на смещении доменных границ, изменении параметров полосовой доменной структуры и т. д. Запись информации и её неразрушающее считывание возможны как посредством подаваемых по проводникам электрических сигналов, так и световым лучом. В распространённых запоминающих устройствах матричного типа используется наличие у МТП с прямоугольной петлей гистерезиса

двух устойчивых антипараллельных направлений намагниченности, соответствующих записи «0» и «1» в двоичной системе счисления (1 *бит* информации). Установленное записывающим сигналом направление намагниченности определяет полярность сигнала при считывании и, следовательно, характер записанной информации («0» или «1»). В таких устройствах наряду с одно- и многослойными плоскими МТП применяют цилиндрические, наносимые непосредственно на провода. Плотность записи информации достигает 100 *бит*/мм². Низкокоэрцитивные МТП применяются также в сочетании со слоями редкоземельных магнитных окислов, ферритов-гранатов и др., толщиной до 100 мкм, в которых могут быть созданы цилиндрические домены с намагниченностью, нормальной к поверхности слоя. На площади 1 мм² такой плёнки может расположиться до 600 доменов, что перспективно для дальнейшей миниатюризации и увеличения быстродействия вычислительных машин. Плёнки с полосовой доменной структурой используются для оптической записи изображений, в частности голографической.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было отмечено во введении, вступление в третье тысячелетие электроника отметила зарождением нового направления – наноэлектроники. В настоящее время нанотехнология в электронике считается одним из наиболее перспективных направлений в совершенствовании свойств материалов и создании материалов с заданным комплексом свойств.

Нанотехнология имеет дело с процессами, протекающими на так называемом «наноуровне». При этом в зависимости от позиции исследователя нанотехнология может рассматривать в качестве своего объекта как сами нанообъекты, так и материалы на их основе. Чтобы подчеркнуть тот факт, что тот или иной материал обладает определенным комплексом свойств именно благодаря наличию в нем нанообъектов, такие материалы зачастую называют *наноматериалами* или *нанокомпозитами*. Собственно говоря, в ряде случаев это вполне оправдано, поскольку основные физико-химические характеристики целого ряда материалов действительно определяются свойствами содержащихся в них нанообъектов.

В научном издании «Nanocomposite science and technology» (Wiley-VCH, 2003) *нанокомпозит* определяется как *многокомпонентный твердый материал, в котором один из компонентов в одном, двух или трех измерениях имеет размеры, не превышающие 100 нанометров*. Под *нанокомпозитами* понимают также *структуры, состоящие из множества повторяющихся компонентов – слоев (фаз), расстояние между которыми измеряется в десятках нанометров*.

Хотя термин *нанокомпозит* иногда употребляют для обозначения коллоидов, гелей или сополимеров, в первую очередь его следует соотносить с классом твердых материалов, состоящих из основной матрицы и наноразмерного компонента и различающихся между собой по структурным параметрам и химическим свойствам.

Согласно терминологии, принятой IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии), *наночастицы – это частицы, размеры которых не превышают 100 нанометров*. Наночастицу, которую иногда называют нанообъектом, принято рассматривать как конгломерат или агрегатную частицу (кластер), состоящую из тысяч атомов и являющуюся частью объемного материала. Основные структурные параметры наночастиц – их форма и размер. Физико-механические, электро-, тепло- и фотоэлектрические свойства наночастиц и кластеров, определяемые их чрезвычайно высокой удельной поверхностью (отношением поверхности к объему), значительно отличаются от свойств как блочного материала, так и индивидуальных атомов. Например, если

размер кристалла золота уменьшить до 5 нм, температура его плавления снижается на несколько сотен градусов. Свойства конечного наноконпозиционного материала зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых чрезвычайно велика.

Наноконпозиты, содержащие металлы или полупроводники, привлекают внимание, прежде всего, уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч. Типичные размеры такого агрегата – от 1 до 10 нм, что обуславливает огромную удельную поверхность. Подобные наночастицы отличаются по многим физическим свойствам (ширина полосы поглощения, спектральные характеристики, плотность электронных состояний) как от блочного материала, так и от индивидуального атома или молекулы.

Особенно сильно по свойствам отличаются полупроводниковые наночастицы, даже если их размер достигает сотен нанометров. Энергетическая зона металла, независимо от размера его частиц, заполнена не вся, поэтому электроны могут переходить на более высокие уровни. У полупроводника же валентная зона заполнена целиком и отделена от зоны проводимости на $2\div 3$ эВ. Из-за малых размеров полупроводниковых нанокристаллов эти зоны расщепляются, что приводит к эффективному увеличению ширины запрещенной зоны. Так, при переходе от макрокристалла CdS к нанокристаллу ширина запрещенной зоны увеличивается от 2,5 до 4,5 эВ, время жизни на нижнем возбужденном уровне уменьшается от нескольких наносекунд до пикосекунд, температура плавления снижается от 1600 °С до 400 °С. Нелинейные оптические свойства нанокластеров позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в микроэлектронике и телекоммуникации.

Наночастицы проявляют также суперпарамагнетизм и каталитические свойства. При использовании кластеров металлов в качестве катализаторов наночастицы стабилизируют, например, в растворе с помощью поверхностно-активных соединений или на подложке из полимерной пленки. Несмотря на сравнительно невысокую термическую стабильность, полимерные материалы довольно часто служат матрицей, фиксирующей нанокластеры. В зависимости от того, какие свойства хотят придать конечному продукту, используют либо прозрачный полимер, либо проницаемый, либо электропроводящий и легко перерабатываемый.

Наноконпозиты благодаря своим впечатляющим физическим и химическим характеристикам способны принести пользу в самых разных сферах производства, включая электронику и даже медицину.

Например, американским исследователям, удалось изобрести метод создания анодов из кремниевых наносфер и углеродных наночастиц для литиевых элементов питания. Аноды, изготовленные из кремнево-углеродного нанокompозита, намного более плотно прилегают к литиевому электролиту, уменьшая вследствие этого время зарядки или разрядки устройства. Из нанокompозитов, состоящих из целлюлозной основы и нанотрубок, можно производить токопроводящую бумагу. Если такую бумагу поместить в электролит, образуется нечто вроде гибкой батареи. В электронной промышленности нанокompозиты планируется использовать для получения термоэлектрических материалов, демонстрирующих сочетание высокой электропроводности с низкой теплопроводностью.

Особое место в разработке нанокompозитных материалов занимает *графен* (англ. *graphene*) – двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединённых посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. Нанокompозит, содержащий графен и олово, способен заметно увеличить ёмкость литий-ионных аккумуляторов и уменьшить их вес.

Недавно было установлено, что добавление графена к эпоксидным композитам приводит к увеличению жесткости и прочности материала по сравнению с композитами, содержащими углеродные нанотрубки. Графен лучше соединяется с эпоксидным полимером, более эффективно проникая в структуру композита. Нанокompозиты на основе графена можно использовать при производстве электронных компонентов, которые должны оставаться одновременно легкими и устойчивыми к физическому воздействию.

Нанокompозиты на основе полимерных матриц и нанотрубок способны изменять свою электрическую проводимость за счёт смещения нанотрубок относительно друг друга под влиянием внешних факторов. Это свойство можно использовать для создания микроскопических сенсоров, определяющих интенсивность механического воздействия за сверхкороткие промежутки времени.

Таким образом, перспективы развития электронного материаловедения во многом обусловлены разработкой и внедрением в производство новых многофункциональных нанокompозитных материалов.

Приложение Д

(справочное)

Полупроводники

Таблица Д1 – Основные свойства германия, кремния и селена гексагональной модификации

Свойства	Германий	Кремний	Селен
Период решетки, Å	5,66	5,42	4,36
Плотность при 20 °С, г/см ³	5,3	2,3	4,8
ТКЛР, К ⁻¹	$6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$25 \cdot 10^{-6}$
Температура плавления, °С	936	1414	220
Собственное удельное сопротивление при 20 °С, Ом·м	0,47	$2 \cdot 10^3$	–
Собственная концентрация носителей заряда, м ⁻³	$2,5 \cdot 10^{19}$	10^{16}	–
Ширина запрещенной зоны, эВ: – при 0 К – при 300 К	0,746 0,665	1,165 1,12	2,5 2,0
Работа выхода электронов, эВ	4,8	4,3	2,85
Подвижность электронов, м ² /(В·с)	0,39	0,14	–
Подвижность дырок, м ² /(В·с)	0,19	0,05	$2 \cdot 10^{-5}$
Первый ионизационный потенциал, В	8,1	8,14	9,75
Диэлектрическая проницаемость (статическая)	16	12,5	6,3

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Рекомендуемая литература

Основная

- 1 Пасынков, В. В. Материалы электронной техники: учебник для вузов / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – М. : Высшая школа, 1986. – 367 с.
- 2 Пасынков, В. В. Материалы электронной техники / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – СПб. : Издательство «Лань», 2001. – 368 с.
- 3 Антипов, Б. Л. Материалы электронной техники: задачи и вопросы / Б. Л. Антипов, В. С. Сорокин, В. А. Терехов. – СПб. : Издательство «Лань», 2001. – 208 с.
- 4 Материалы электронных средств : учеб. пособие / Ю. А. Гатчин [и др.]. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2010. – 112 с.

Дополнительная

- 1 Рез, И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М. : Радио и связь, 1989. – 288 с.
- 2 Физика соединений / под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. – М. : Наука, 1986. – 320 с.
- 3 Материалы в приборостроении и автоматике. Справочник / под ред. Ю. М. Пятина. – М. : Машиностроение, 1982. – 528 с.
- 4 Материалы микро- и нанoeлектроники / П. И. Гайдук [и др.]. – Минск: БГУ, 2008. – 159 с.
- 5 Материаловедение : учебник для вузов / В. А. Струк [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2008. – 519 с.
- 6 Винтайкин, Б. Е. Физика твердого тела : учеб. пособие / Б. Е. Винтайкин. – 2-е изд., стер. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 360 с.
- 7 Гуревич, А. Г. Физика твердого тела : учеб. пособие для вузов / А. Г. Гуревич // ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН. – СПб. : Невский диалект; БХВ-Петербург, 2004. – 320 с.
- 8 Гольдаде, В. А. Физика конденсированного состояния / В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 657 с.

Содержание

РАЗДЕЛ 3. ПОЛУПРОВОДНИКИ.....	3
ГЛАВА 9. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ.....	3
9.1 Зонная структура.....	3
9.2 Собственная и примесная проводимость.....	5
9.3 Контактные явления.....	12
9.4 Поглощение света полупроводниками. Фотопроводимость.....	16
ГЛАВА 10. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ.....	22
10.1 Классификация полупроводниковых материалов.....	22
10.2 Простые полупроводники.....	24
10.2.1 Кремний.....	24
10.2.2 Германий.....	26
10.3 Очистка и выращивание монокристаллов.....	28
10.3.1 Направленная кристаллизация.....	28
10.3.2 Метод зонной плавки.....	29
10.3.3 Метод Чохральского.....	31
10.3.4 Метод вертикальной направленной кристаллизации.....	33
10.3.5 Метод горизонтальной направленной кристаллизации.....	36
10.4 Легирование полупроводников.....	36
ГЛАВА 11. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК.....	40
11.1 Термовакuumное напыление.....	40
11.2 Ионно-плазменные методы получения тонких пленок.....	43
11.2.1 Катодное распыление.....	44
11.2.2 Высокочастотное распыление.....	46
11.2.3 Реактивное распыление.....	48
11.2.4 Магнетронное распыление.....	49
11.3 Ионно-лучевой метод получения тонких пленок.....	50
11.4 Методы молекулярной эпитаксии.....	52
11.5 Вакуумное лазерное напыление пленок.....	55
11.5.1 Лазерное распыление.....	55
11.5.2 Возможности лазерного напыления пленок.....	59
ГЛАВА 12. БИНАРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	62
12.1 Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$	63
12.1.1 Структура соединений группы $A^{III}B^V$	63
12.1.2 Арсенид галлия.....	66

12.1.3	Арсенид индия.....	70
12.1.4	Антимонид индия.....	71
12.1.5	Антимонид галлия.....	72
12.1.6	Нитрид бора.....	73
12.2	Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$	75
12.2.1	Основные свойства.....	76
12.2.2	Основные виды соединений типа $A^{II}B^{VI}$	78
12.2.3	Применение полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$	80
12.3	Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^{IV}$	81
12.3.1	Свойства карбида кремния.....	82
12.3.2	Получение карбида кремния.....	84
12.3.3	Применение карбида кремния.....	84
ГЛАВА 13. ЭЛЕМЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ		87
13.1	МДП-структуры.....	89
13.2	Гомо- и гетероструктуры.....	90
13.3	Плёночные и гибридные интегральные схемы: основные понятия.....	91
13.4	Материалы тонкопленочных ГИС.....	94
13.4.1	Контакты.....	94
13.4.2	Подложки.....	96
13.4.3	Тонкопленочные резисторы.....	99
13.4.4	Тонкопленочные конденсаторы.....	100
13.5	Тонкие диэлектрические пленки.....	101
13.6	Толстопленочные интегральные микросхемы.....	103
13.6.1	Подложки толстопленочных ИМС.....	103
13.6.2	Толстопленочные проводниковые пленки.....	104
13.6.3	Толстопленочные резисторы.....	105
13.6.4	Диэлектрические элементы.....	105
13.6.5	Межслойная и защитная изоляция.....	106
РАЗДЕЛ 4. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....		107
ГЛАВА 14. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ		107
14.1	Терминология.....	107
14.2	Магнетики.....	109
14.2.1	Диамагнетизм.....	110
14.2.2	Парамагнетизм.....	111
14.2.3	Ферромагнетизм и ферримагнетизм.....	111
14.3	Точка Кюри.....	113
14.4	Процессы при намагничивании ферромагнетиков.....	114
14.5	Магнитные потери, магнитострикция.....	119

ГЛАВА 15. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	122
15.1 Магнитно-мягкие материалы.....	122
15.2 Магнитно-твёрдые материалы.....	127
15.3 Терромагнитные сплавы.....	129
15.4 Материалы для магнитной записи.....	130
15.5 Цилиндрические магнитные домены.....	132
15.6 Магнитные тонкие пленки.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	139
Приложение Д Полупроводники.....	142
Приложение Е Полупроводниковые соединения.....	143
Приложение Ж Магнитно-мягкие материалы.....	144
Приложение И Магнитные технические материалы.....	145
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	146

Учебное издание

Гольдаде Виктор Антонович

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов учреждения высшего образования,
обучающихся по специальности
1-31 04 03 «Физическая электроника»

В двух частях

Часть 2

Редактор *В. И. Шкредова*
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать 19.11.2014. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 8,8.
Уч.-изд. л. 9,7. Тираж 100 экз. Заказ 603.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/87 от 18.11.2013.
Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.
Ул. Советская, 104, 246019, г. Гомель.

